Postverlagsort Dresden

BAND 84 AUGUST 1938 HEFT 2

UNIVERSITY OF HAWAII
SEP 19 1938
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Einladung zur XII. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Stuttgart 129

Neumann, K., und **V. Costeanu** (Berlin), Quantitative Untersuchungen über rhythmische Fällungen (mit 2 Abb.) 130

Doss, K. S. G. (Bangalore, S. India), Alterung der Oberflächen von Lösungen, III. Aktivierte Anreicherung von gelösten Molekülen an der Oberfläche von Benzopurpurin-10 B-Lösungen (mit 3 Abb.) 138

Krczil, F., F. Schätzler und **E. Brixel** (Aussig), Über das Dampffesthaltungsvermögen aktiver Gele (mit 6 Abb.) 144

Kratky, O. (Wien), Über den mizellaren Aufbau und die Deformationsvorgänge bei Faserstoffen, V. Theorie der Netzstrukturen (mit 16 Abb.) 149

Hermans, P. H. (Breda-Ginneken), Bemerkung zum mizellaren Aufbau der Hydratzellulosegele 168

Umstätter, H. (Ploesti, Rumänien), Strukturmechanik zähelastischer Continua, II. Ein wellenmechanisches Theorem der Turbulenz (mit 5 Abb.) 168

Pauli, Wo., und **P. Szarvas** (Wien), Zur Elektrochemie der Kongofarbsole (mit 7 Abb.) 179

de Bruyn, H., und **J. Th. G. Overbeek** (Utrecht), Über reine Silberjodidsole (mit 7 Abb.) 186

de Bruyn, H., und **S. A. Troelstra** (Utrecht), Zur Methodik der Elektrodialyse (mit 4 Abb.) 192

Frimberger, F. u. **J. Rehme** (Münster i. W.), Über ein räumliches Modell der Viskositätsfunktion disperser Systeme (mit 6 Abb.) 196

Lachs, H., J. Kronman und **J. Wajs** (Warschau), Über die Heterogenität verschiedener Zellulosearten, II. 199

Sauer, E., und **E. Willach** (Stuttgart), Über die Bestimmung der Fugenfestigkeit hochwertiger Leime (mit 6 Abb.) 205

Erbring, H., u. **H. Geinitz** (Leipzig), Über die Aufschließung pflanzlicher Faserstoffe mit mehrwertigen Alkoholen (mit 5 Abb.) 215

Kanamaru, K. (Tokio), Untersuchungen über den Mahlungsvorgang, I. Über die Abhängigkeit zwischen dem Mahlungsgrade eines Papierstoffes und der Konzentration des Wassers an Elektrolyten (mit 14 Abb.) 222

Referate:

I. Grenzschichtforschung 233
II. Film- und Fadenforschung 233
III. Kolloidforschung 233
IV. Methoden, Apparate und Analyse . 234
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 234
VI. Biochemie und Medizin 235
VII. Technische Kolloidforschung. . . . 236

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Bücherbesprechungen:

Haitinger, M., Fluoreszenzmiskroskopie, ihre Anwendung in der Histologie und Chemie 238
Ehringhaus, A., Das Mikroskop 238
Debye, P., Methoden zur Bestimmung der elektrischen und geometrischen Struktur von Molekülen 239
Teichmann, H., Einführung in die Quantenphysik 239
Miehlnickel, E., Höhenstrahlung (Ultrastrahlung) 239
Bode-Ludwig, Chemisches Praktikum für Mediziner 239
Feigl, F., Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen 239
Flach, E., Atmosphärisches Geschehen und witterungsbedingter Rheumatismus . . . 240
Erasmus, P., Über die Bildung und den chemischen Bau der Kohlen 240
Koeppel, C., Feuerfeste Baustoffe silikatischer und silikathaltiger Massen . . . 240
Offinger, H., Technologisches Taschenwörterbuch in 5 Sprachen 241
Gerbereichemisches Taschenbuch 241

Patent-Teil:

Schuster, F., Brikettierung von Brennstoffen 242

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Socher, H., Zur Patentlage auf dem Gebiet der photographischen Emulsionstechnik.
Gold, O., und E. Guth, Untersuchungen über die Viskosität von Suspensionen und Lösungen. 9. Zur Theorie der Viskosität von Kugel- und Ellipsoidsuspensionen.
Machu, W., Die Herstellung von entglänzten, künstlichen Gebilden aus Zellulose oder Zellulosederivaten.
Kanamaru, K., A. Shiratori u. T. Nakamura, Über die hydrophilen Eigenschaften der Zellulose.
Staunig, K. und J. Löbering, Über einen biologisch-physikalischen Röntgeneffekt.
Ostwald, Wo.. Über die andere geschichtliche Wurzel der Kolloidwissenschaft.
Kratky, O., und P. Platzek, Zum Deformationsmechanismus der Faserstoffe, VI.
Herzer, A., Beitrag zur Frage der Entstehung der Pektin-Zucker-Gelees.
Simon, A., Ramanspektroskopische Untersuchungen, II. Mitteilung.
Pavelka, F., Über die Peptisation von Aluminiumoxydhydrat durch Ammoniak bei Gegenwart von Borsäure.
Pavelka, F., und Anna Wischin, Über den Nachweis der Adsorption von kolloidem Graphit aus Oleosolen an Metallflächen.
Katsurai, T., und K. Yamasaki, Über die Entstehung ferromagnetischer Gele und einige verwandte Erscheinungen.
Skaupy, W., Die Rechtsvereinheitlichung auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes.
Sata, N., und Y. Niwase, Über die „unregelmäßige Reihe" an Quecksilbersulfid-Solen. I.
Prosad, K., und B. N. Ghosh, Einige Untersuchungen über die Ausbreitung von Elektrolytlösungen auf Filterpapier (Teil II).
Hoffmann, K., Leitfähigkeitsanomalien (Feld und Frequenzeffekte) in molekular- und kolloiddispersen Lösungen.
Pauli, Wo., und L. Sternbach, Vergleichende elektrochemische Untersuchungen an einigen hochgereinigten lyophilen Solen, VI.
Ekwall, P., Potentiometrische Titrationen von Natriumsalzen der Fettsäuren, I.
Ekwall, P., Zur Kenntnis der Konstitution der verdünnten Seifenlösungen, II.
Lüppo-Cramer, Artfremde Keime im Bromsilber.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Schramek, W., und Zehmisch, Einfluß des Xanthogenierungsgrades auf den Spinnvorgang.
Schramek, W., und Christoph, Löslichkeit von Zellwollen in Ätznatronlaugen und ihre Abhängigkeit vom Faserfeinbau.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 20.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum **Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. erbitte direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.**

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Wien 156672, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2,** zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen. Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

84. Band August 1938 Heft 2

Der Vorstand der **Kolloid-Gesellschaft** ladet die Mitglieder sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloidwissenschaft ein zur

XII. Hauptversammlung in Stuttgart

am 16. und 17. September 1938

also unmittelbar vor der
Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Stuttgart

Hauptthema:

Kolloidchemie und einige biologisch-medizinische Probleme

Allgemeines:

Die Versammlungen der Kolloid-Gesellschaft sind öffentlich und jedem Interessenten kostenlos zugänglich.

Für Teilnahme an den gemeinschaftlichen Mahlzeiten (Frühstück über Mittag und Nachmittags-Kaffee) werden Teilnehmer-Karten mit Gutscheinen ausgegeben. Jedes Mitglied der Kolloid-Gesellschaft erhält eine Teilnehmer-Karte kostenlos auf Anforderung beim Schriftführer Dr. Erbring. Aber auch

Nochnicht-Mitglieder,

die an der Versammlung zwecks Orientierung teilnehmen wollen, können als

Gäste der Kolloid-Gesellschaft

die gleichen Teilnehmer-Karten kostenlos erhalten, ebenfalls auf Anfrage unter genauer Angabe der Adresse bei Dr. H. Erbring, Leipzig, Linnéstr. 2.

Mitglieder werden aufgefordert, Nochnicht-Mitglieder zur Versammlung einzuladen und die Adressen ihrer Gäste dem Schriftführer mitzuteilen.

Referate sämtlicher Vorträge werden allen angemeldeten Teilnehmern an der Versammlung vorher zugesandt. Man schreibe an den Schriftführer Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2.

Übernachtungen vermittelt der Stuttgarter Verkehrsverein.

Auskünfte über die Versammlung erteilt der Schriftführer Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2.

Tagesordnung:

Donnerstag, **den 15. Sept.:**

Abends 20 Uhr: Vorstandssitzung.

Freitag, **den 16. Sept.:**

Vormittags 9 Uhr pünktlich: Beginn der öffentlichen wissenschaftlichen Sitzungen im **Neubau der Technischen Hochschule, Keplerstr. 10 (Hauptvorträge).**

Etwa 13 Uhr gemeinschaftliches Frühstück im **Studentenhaus, Schellingstr. 9.** Die Kolloid-Gesellschaft ladet ihre Mitglieder und Gäste hierzu ein.

Etwa 14,30 Uhr: Fortsetzung der wissenschaftlichen Sitzungen **(Einzelvorträge).** Etwa 16,30 Uhr wird eine Kaffeepause eingeschaltet. Die Kolloid-Gesellschaft ladet ihre Mitglieder und Gäste zu einer Tasse Kaffee ein.

Abends 20,30 Uhr: Zwangloses Zusammensein für Mitglieder und Gäste zwecks wissenschaftlicher und persönlicher Fühlungnahme im großen Saal des **Hindenburgbaus** (Großgaststätten Gebr. Greiner), gegenüber dem Hauptbahnhof, Eingang Unter den Bögen.

Sonnabend, **den 17. Sept.:**

Vormittags 9 Uhr pünktlich: Fortsetzung der wissenschaftlichen Sitzungen **(Hauptvorträge).**

Etwa 13 Uhr wird ein einfaches Frühstück eingeschaltet wie am Vortage.

Nachmittags etwa 14,30 Uhr: Fortsetzung der wissenschaftlichen Sitzungen **(Einzelvorträge).**

Etwa 16,30 Uhr Kaffeepause. ***(Übersicht der Vorträge umstehend.)***

Hauptvorträge:

1. The Svedberg-Upsala: Über die Ergebnisse der Ultrazentrifugierung und Diffusion für die Eiweißchemie
2. A. Tiselius-Upsala: Elektrophoretische Messungen am Eiweiß
3. W. J. Schmidt-Gießen: Polarisationsoptische Analyse eines Lipoid-Eiweiß-Systems, erläutert am Außenglied der Sehzellen
4. A. Frey-Wyssling-Zürich: Die Mizellarlehre, erläutert am Beispiel des Faserfeinbaus
5. P. H. Teunissen-Leiden: Ionenreihen in der Kolloidchemie und Biologie
6. J. Spek-Heidelberg: Das p_H in der lebenden Zelle
7. H. Bennhold-Hamburg: Die Kolloide des Blutes in ihrer funktionellen Bedeutung für das Transportgeschehen im Organismus
8. E. Wöhlisch-Würzburg: Die Blutgerinnung als kolloidchemisches Problem
9. K. Apitz-Berlin: Pathologische Physiologie der Blutgerinnung
10. W. Schulemann-Bonn: Zur Bedeutung der Farbstoffe für die experimentelle Therapie von Infektionskrankheiten
11. F. Lynen-München: Das Virusproblem vom chemischen Gesichtspunkt aus

Einzelvorträge:

1. L. Ubbelohde-Berlin: Thema vorbehalten
2. A. Imhausen-Witten: Untersuchungen an Seifen aus synthetischen Fettsäuren
3. J. Przylecki-Warschau: Unterschiede in der Bindungsfähigkeit der Serumglobuline normaler und immunisierter Menschen und Tiere mit Polysacchariden
4. H. Pfeiffer-Bremen: Polarisationsmikroskopische Versuche mit Bravais'schen Doppelplatten aus Cellophan
5. H. Knöll-Frankfurt a. M.: Liesegang'sche Ringe aus Harnsäure
6. W. Menke-Berlin: Über den Feinbau der Chloroplasten
7. F. Eirich-Wien: Zur physikochemischen Charakterisierung pathologischer Serumeiweißkörper
8. L. Holzapfel-Berlin: Ergebnisse und Anwendung der Tieftemperatur-Forschung (Kryolyse) auf Kolloide
9. E. Sauer-Stuttgart: Untersuchungen über Schutzkolloide
10. W. Schramek-Dresden: Über den Verlauf des Färbevorganges an Fasern aus regenerierter Zellulose
11. E. Manegold und F. Peters-Dresden: Eine Apparatur für differentiale und integrale katalytische Hydrierung
12. H. A. Wannow-Leipzig: Über eine Methode zur Koagulationsbestimmung
13. K. Hoffmann-Leipzig: Elektrophoretische Messungen bei hohen Feldstärken
14. W. Moll-Dortmund: Untersuchungen über die Quellung und Löslichkeit hochmolekularer Stoffe
15. H. Erbring-Leipzig: Untersuchungen über die Stabilität von Organosolen

Quantitative Untersuchungen über rhythmische Fällungen.

Von Kurt Neumann und Virgil Costeanu. (Eingegangen am 9. Mai 1938.)
(Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Berlin.)

Die Entdeckung der rhythmischen Fällungserscheinungen durch R. E. Liesegang hat eine Fülle von Arbeiten auf diesem Gebiet angeregt. Obwohl bereits Wi. Ostwald (1) eine die Grundzüge des Phänomens erfassende Theorie des Vorgangs aufstellte, sind die bisherigen experimentellen Untersuchungen bis auf einige Ausnahmen entweder rein qualitativer Art oder wegen der Unübersichtlichkeit der Versuchsbedingungen nicht geeignet, Aufschlüsse quantitativer Art zu vermitteln.

Nach Ostwald besteht der Vorgang in einem periodischen Zusammenbruch einer durch die Diffusion immer wieder neu entstehenden Übersättigung beim Überschreiten der metastabilen Grenze. Von den Gegnern der Übersättigungstheorie wird immer wieder der Befund von E. Hatschek angeführt, nach dem auch in Bleichromatkeime enthaltender Gelatine periodische Ausscheidungen dieses Stoffes entstehen können[1]). Dieser Einwand ist nach den Untersuchungen von Kuthy's (1a) hinfällig geworden, nach denen die Wachstumsfähigkeit solcher Keime durch Gelatine nach kurzer Zeit vergiftet wird, eine übrigens auch aus der elektrolytischen Metallabscheidung wohlbekannte Erscheinung[2]).

Obwohl also die Ausfällung durch die Gelatine zweifellos beeinflußt wird, ist es aber verfehlt, solche und ähnliche Einwirkungen der Gallerte, wie Peptisation und Schutzkolloidwirkung, als die eigentliche Grundursache des Liesegang-Phänomens zu betrachten. Dies erhellt am besten aus der Tatsache, daß Morse

[1]) Vgl. auch I. A. Christiansen und I. Wulff, Z. physik. Chem. **26**, 187 (1934).

[2]) Auf die Möglichkeit einer solchen Vergiftung wies bereits K. Notboom hin. Kolloid-Z. **32**, 247 (1923).

und Pierce (2), K. Notboom (3), Wo. Ostwald (3a), Fricke (4) u. a. auch ohne Gegenwart von Gallerte periodische Fällungen erhielten.

Hierbei konnte Fricke durch quantitative Mikroanalysen die Übersättigung an den Fällungsstellen direkt nachweisen.

Den ersten Versuch, die Übersättigungstheorie weiter zu entwickeln und ihre Folgerungen quantitativ zu prüfen, unternahmen W. Morse und W. Pierce (2). Sie ließen Lösungen von Silbernitrat verschiedener Konzentration in eine lange mit Kaliumchromatgelatine gefüllte Kapillare hineindiffundieren. Bei dieser Versuchsanordnung ergeben sich unter der Annahme einer durch die Ringbildung ungestörten Diffusion aus dem Fick'schen Gesetz die Beziehungen:

$$u = u_0 \left[1 - \Phi\left(\frac{x}{2a\sqrt{t}}\right)\right] \qquad (1)$$

und

$$v = v_0 \cdot \Phi\left(\frac{x}{2b\sqrt{t}}\right) \qquad (2)$$

für die Konzentrationen u und v der hinein- bzw. herausdiffundierenden Lösungen zur Zeit t in der Entfernung x von dem eingetauchten Kapillarenende[3]). a^2 und b^2 sind die Diffusionskoeffizienten, und ferner ist

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\beta^2} d\beta.$$

Nach der Übersättigungstheorie entstehen die Fällungen immer bei dem bestimmten Ionenprodukt der metastabilen Grenze, das Ionenprodukt ist aber anderseits nach den obigen Gleichungen lediglich eine Funktion der Integralgrenzen $\frac{x}{2a\cdot\sqrt{t}}$ und $\frac{x}{2b\cdot\sqrt{t}}$. Daher müssen diese Ausdrücke für alle Ringe konstant sein. Durch umfangreiche Lage- und Zeitmessungen der Ringbildungen finden Morse und Pierce diese Forderung bestätigt.

Morse und Pierce machen nun die weitere Annahme, daß die Ringe bei praktisch unveränderter Anfangskonzentration v_0 der Substanz in der Gelatine ausfallen. Aus zwei Versuchen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen u_0 der hineindiffundierenden Lösung erhalten sie dann je eine simultane Gleichung von der Form:

$$\frac{H}{H} = 1 = \frac{u_0\left[1 - \Phi\left(\frac{x}{2a\sqrt{t}}\right)\right]}{u_0'\left[1 - \Phi\left(\frac{x'}{2a\sqrt{t'}}\right)\right]}. \qquad (3)$$

Aus diesen Gleichungen erhalten sie a^2, und schließlich berechnen sie das metastabile Ionenprodukt $u^2 \cdot v_0$ mit Hilfe von Gl. [1].

Eine Sonderstellung nehmen I. A. Christiansen und I. Wulff ein, die in einer Abhandlung (5) die Liesegang'schen Ringe als einen makroskopischen quantenmechanischen Effekt zu erklären versuchen[4]). Sie glauben die Orte der Ringe mit den Knotenpunkten zweier alternierenden Materienwellensysteme identifizieren zu können. Durch Anwendung der Schrödinger-Gleichung kommen sie nach längerer Rechnung zu dem Ergebnis, daß die Maximalzahl der Ringe höchstens $2m$ sein kann, wobei m durch die Gleichung:

$$m = \frac{\pi^2 M^2}{h^2 N_L^2} \cdot \frac{x^4}{t^2} - \frac{1}{4} \qquad (4)$$

gegeben ist (M = Molekulargewicht, h = Plancksche Konstante, N_L = Loschmidt'sche Zahl).

Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen war einmal die Prüfung der Gl. [4] der Christiansen-Wulff'schen Theorie; außerdem wurden Versuche unternommen, den Temperatur- und Säureeinfluß auf den Verlauf der Ausscheidungen quantitativ zu verfolgen. Die Versuchsmethode schließt sich eng an diejenige von Morse und Pierce an.

Experimentelles.

Die Schichtungen wurden in Kapillaren von 1 bis 1,5 mm Durchmesser erzeugt. Zum Konstanthalten der Konzentration der herausdiffundierenden Ionen wurden die Kapillaren mit einem kleinen, 5 bis 10 ccm fassenden Behälter versehen. Um gleichzeitig zwei Systeme beobachten zu können (ohne das Beobachtungsinstrument zu verschieben), wurde des öfteren die in Fig. 1 wiedergegebene Anordnung verwendet. Als Gallerte wurde Gelatine Ia von Kahlbaum benutzt, die vorher einer elektrolytischen Reinigung unterzogen wurde. Hierzu wurde ein etwa 10proz. Gel in einen niedrigen, bodenlosen Glas-

[3]) In der Originalarbeit ist für v eine andere, unrichtige Gleichung angegeben; jedoch spielt der Fehler für die weiteren Ausführungen von M. und P. keine Rolle.

[4]) Die Theorie hat besonders unter den russischen Forschern Anhänger gefunden. Vgl. z. B. Schemjatkin, Acad. Sci. URSS. **4**, 63 (1936).

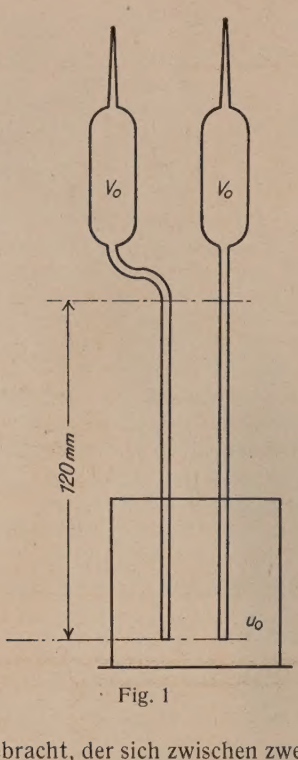


Fig. 1

zylinder gebracht, der sich zwischen zwei dauernd mit destilliertem Wasser gespülten Elektroden befand. Die angelegte Feldstärke betrug ca. 2,5 Volt/cm. Es wurde bis zur Einstellung einer konstanten Stromdichte von etwa $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ Amp. pro qcm (was einer Leitfähigkeit von etwa $0{,}5 \cdot 10^{-5}$ bei Zimmertemperatur entspricht) elektrolysiert. Nach beendeter Elektrolyse wurde die Gelatine in einem sterilisierten Exikkator aufbewahrt. Vor der Verwendung wurde sie schließlich noch durch eine Glasfilternutsche G 3 abgesaugt.

Die Art der Gelatine und die Art der Zubereitung üben einen bemerkenswerten Einfluß auf die Schichtenbildung aus. Näheres darüber hat R. E. Liesegang (6) berichtet. Durch geringen Säurezusatz wird die Schichtenbildung günstig beeinflußt, die Schichten werden schärfer ausgeprägt und leichter meßbar. Dasselbe kann man durch Verwendung alter Gelatine erreichen. Ein Teil der durchgeführten Messungen ist unter Verwendung von angesäuerter Gelatine gemacht worden. Als Säure wurde Zitronensäure verwendet. Der Säuregehalt ist bei jeder Meßreihe angegeben.

Zur Bereitung der Lösungen wurde warme Gelatinelösung in kleine Meßkölbchen eingefüllt, diese auf Zimmertemperatur gebracht, die berechnete Menge Silbernitrat- bzw. Kaliumchromatlösung zugegeben und mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Die mit Chromschwefelsäure gereinigten und getrockneten Kapillaren wurden durch Saugen mit silbernitrat- bzw. kaliumchromathaltiger 2proz. Gelatinelösung gefüllt, oben zugeschmolzen und zur Temperierung in einen großen Luftthermostaten gestellt. Die Lösung, die in die Kapillaren hineindiffundieren sollte (Kaliumchromat bzw. Silbernitrat) wurde in kleine Projektionsküvetten eingefüllt und ebenfalls in den Thermostaten gestellt. Nach einer bis zwei Stunden wurden die unteren Enden der Kapillaren abgeschnitten, in die entsprechenden Projektionsküvetten eingetaucht und die Zeit notiert.

Um einem gerbenden Einfluß des Lichtes auf die Chromatgelatine vorzubeugen, wurden die obigen Operationen bei einer schwachen indirekten Beleuchtung durchgeführt. Der Reaktionsgang wurde durch ein Glasfenster des Thermostaten mit Hilfe eines Meßmikroskops verfolgt. Die Zeitabstände, in welchen die Schichtungen erschienen, wurden mit einer gewöhnlichen Taschenuhr gemessen.

Wenn die Kapillaren in die entsprechenden Lösungen eingetaucht werden, erfolgt sofort am äußersten Ende eine kompakte Fällung. Diese pflanzt sich ziemlich schnell fort, und nach 1 bis 2 Stunden kann man die ersten Schichtungen, die sehr schmal sind und eng aneinanderliegen, wahrnehmen. Man kann daher nicht den Punkt festlegen, wo die kontinuierliche Fällung aufhört und die ersten Schichtungen anfangen. Die darauffolgenden Schichtungen erscheinen viel deutlicher, und in den meisten Fällen kann man ihre Entstehung gut beobachten.

Nachdem eine Fällung entstanden ist, bleibt eine Weile die darüberliegende Lösung ganz klar. Es bildet sich sodann in einem gewissen Abstand von der letzten Fällung eine leichte Trübung, die schnell dichter wird und sich zu einem dünnen Scheibchen zusammenzieht. Da dieses Zusammenziehen der Trübung zeitlich besser beobachtet werden kann als die Entstehung der Trübung selbst, wurde immer diese Zeit notiert. Dieser Zeitpunkt kann mit einer Genauigkeit von etwa einer Minute angegeben werden, was einer relativen Genauigkeit von im Mittel etwa 5 Proz. entspricht.

Nachdem sich eine gewisse Anzahl gut meßbarer Schichtungen gebildet haben, werden die

darauffolgenden wieder unschärfer. Die anfangs ziegelrote Farbe wird etwas dunkler, und die einzelnen Fällungen werden weniger kompakt. Schließlich bilden sich gar keine einzelnen Schichtungen mehr aus, sondern es entsteht eine schwache kontinuierliche, graue Trübung.

Wenn man eine solche Kapillare dann aus der Lösung entfernt, abspült und in dest. Wasser eintaucht, merkt man nach ein bis zwei Tagen, daß die Fällung am unteren Ende der Kapillaren allmählich verschwindet, dafür entstehen oberhalb der letzten deutlichen Fällung neue Schichtungen, die ziemlich scharf begrenzt sind, aber grau gefärbt und dispers aussehen. Diese Schichtungen kommen in größeren Zeitintervallen. Sie wurden nicht näher untersucht.

Versuchsergebnisse.

In den nachstehenden Tabellen sind die Meßergebnisse bei verschiedenen Anfangskonzentrationen u_0 und v_0 der Lösungen, verschiedenem Säuregehalt der Gelatine und verschiedenen Temperaturen aufgeführt. Die Versuche 1 und 2 wurden unter Benutzung gealterter Gelatine durchgeführt, die übrigen stets mit frisch zubereiteter.

x = Abstand vom unteren Kapillarenende bis zum betreffenden Ring; u_0 = Konzentration der in die Kapillare hineindiffundierenden Lösung; v_0 = Konzentration der in der Gelatine befindlichen Substanz.

Tabelle I.

x cm	t Sec.	$\frac{x}{\sqrt{t}} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta x}{\sqrt{\Delta t}} \cdot 10^3$
0,6785	17400	5,14	—
0,8545	21000	5,89	1,28
0,9545	25400	6,00	1,50
1,0305	31800	5,79	1,67
1,1775	39000	5,96	1,61
1,3285	48900	6,00	1,53
1,4948	62400	5,98	1,38
1,6995	78800	6,05	1,60
2,1981	143300	5,81	—
2,5155	168540	6,14	1,98

$T = 13{,}5^0\,C \pm 0{,}15$;
$u_0 = K_2CrO_4$ 1 n; $v_0 = AgNO_3$ 0,1 n.
Säure: 0,001 n.
Hellrote Ringe mit deutlichen Zwischenräumen.

Tabelle II.

x cm	t Sec.	$\frac{x}{\sqrt{t}} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta x}{\sqrt{\Delta t}} \cdot 10^3$
0,5630	6800	6,84	—
0,6070	7940	6,82	1,30
0,6530	8900	6,93	1,48
0,7070	10700	6,65	1,28
0,7620	12800	6,74	1,20
0,8160	14900	6,68	1,20
0,8820	17300	6,70	1,33
0,9540	20300	6,70	1,31
1,0250	23900	6,63	1,20
1,1020	27925	6,60	1,21

$T = 13{,}5^0\,C \pm 0{,}15$;
$u_0 = K_2CrO_4$ 1 n; $v_0 = AgNO_3$ 0,1 n;
ohne Säure.
Hellrote Ringe mit deutlichen Zwischenräumen.

Tabelle III.

x cm	t Sec.	$\frac{x}{\sqrt{t}} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta x}{\sqrt{\Delta t}} \cdot 10^3$
0,4620	1980	10,40	—
0,9540	2880	10,35	3,07
0,6390	4380	9,67	2,14
0,7490	5760	9,88	2,96
0,8570	7780	9,72	2,40
0,9800	10180	9,10	2,51

$T = 19{,}0^0\,C \pm 0{,}5$;
$u_0 = K_2CrO_4$ 2 n; $v_0 = AgNO_3$ 0,05 n.
Säure: 0,002 n.
Vom siebenten Ring ab waren die Ringe nicht mehr meßbar.

Tabelle IV.

x cm	t Sec.	$\frac{x}{\sqrt{t}} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta x}{\sqrt{\Delta t}} \cdot 10^3$
0,3076	1320	8,40	—
0,3436	1740	8,24	1,755
0,3666	2160	7,90	1,610
0,4206	2760	8,02	1,790
0,4626	3420	7,92	1,740
0,5086	4200	7,85	1,650
0,5636	5160	7,85	1,770
0,6186	6540	7,64	1,480
0,6716	8100	7,48	1,340

$T = 5^0\,C \pm 0{,}5$;
$u_0 = K_2CrO_4$ 2 n; $v_0 = AgNO_3$ 0,05 n;
ohne Säure.
Vom achten Ring ab sehr undeutliche Ringe.

Tabelle V.

x cm	t Sec.	$\frac{x}{\sqrt{t}} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta x}{\sqrt{\Delta t}} \cdot 10^3$
0,555	4800	7,94	—
0,597	5700	7,91	1,43
0,642	6600	7,93	1,47
0,687	7500	7,96	1,50
0,735	8520	7,96	1,50
0,788	9600	8,04	1,61
0,845	10800	8,12	1,64
0,908	12600	8,10	1,49
0,963	14400	8,03	1,53
1,032	16500	8,03	1,50
1,115	18900	8,12	1,49
1,181	21600	8,05	1,46
1,260	24600	8,03	1,45
1,357	27900	8,12	1,51
1,444	32100	8,07	1,50

$T = 8{,}5^\circ\,C \pm 0{,}4$;
$u_0 = K_2CrO_4$ 2 n; $v_0 = AgNO_3$ 0,05 n.
Säure: 0,002 n.

Tabelle VI.

x cm	t Sec.	$\frac{x}{\sqrt{t}} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta x}{\sqrt{\Delta t}} \cdot 10^3$
0,495	2520	9,85	—
0,525	2820	9,90	1,75
0,562	3180	9,95	1,95
0,603	3600	10,01	2,00
0,645	4200	9,95	1,73
0,692	4800	10,00	1,92
0,743	5642	9,90	1,76
0,796	6362	9,99	1,98
0,854	7322	9,99	1,87
0,920	8402	10,01	2,01

$T = 18{,}6^\circ\,C \pm 0{,}1$;
$u_0 = K_2CrO_4$ 2 n; $v_0 = AgNO_3$ 0,05 n;
ohne Säure.

Tabelle VII.

x cm	t Sec.	$\frac{x}{\sqrt{t}} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta x}{\sqrt{\Delta t}} \cdot 10^3$
0,506	2820	9,51	—
0,543	3180	9,65	1,95
0,584	3600	9,75	2,00
0,643	4260	9,87	2,29
0,701	5160	9,77	1,93
0,766	6300	9,65	1,93
0,850	7500	9,82	2,42
0,940	9300	9,76	2,12

$T = 18{,}6^\circ\,C \pm 0{,}1$;
$u_0 = K_2CrO_4$ 2 n; $v_0 = AgNO_3$ 0,05 n.
Säure: 0,001 n.

Tabelle VIII.

x cm	t Sec.	$\frac{x}{\sqrt{t}} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta x}{\sqrt{\Delta t}} \cdot 10^3$
0,689	8100	7,65	—
1,090	18300	8,08	—
1,171	20400	8,25	—
1,212	21900	8,25	—
1,267	24000	8,17	—
1,349	27000	8,23	—
1,483	32400	8,23	—
1,505	33000	8,30	0,90
1,521	33600	8,30	0,65
1,539	34260	8,31	0,70
1,557	34860	8,34	0,73

$T = 8{,}5^\circ\,C \pm 0{,}4$;
$v_0 = K_2CrO_4$ 0,05 n; $u_0 = AgNO_3$ 2 n.
Säure: 0,002 n.

Sehr viele > 104 und sehr dicht nebeneinander stehende Ringe.

Bis zum Strich nur einzelne gemessen; vom Strich ab aufeinanderfolgende.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

An Hand unseres Versuchsmaterials möge zunächst die von Christiansen und Wulff aufgestellte Beziehung [4] für die Maximalzahl der Ringe geprüft werden.

Aus der Tabelle VIII entnehmen wir

$$\frac{x}{\sqrt{t}} = 8{,}3 \cdot 10^{-3}$$

und Zahl der scharfen Ringe: $2m > 104$. Aus Gl. [4] errechnet sich dagegen $2m = 36$. Es sollten also höchstens 36 Ringe erscheinen und es sind mehr als 104 entstanden.

Aus dem experimentellen Material läßt sich überhaupt keine Beziehung zwischen der Ringzahl und der Größe $x/\sqrt{t}$ erkennen. Wie bereits erwähnt, ist es außerdem überhaupt unmöglich die Zahl der entstehenden Ringe exakt anzugeben. Das Ergebnis der Prüfung der Christiansen-Wulff'schen Beziehung muß deshalb als negativ angesehen werden.

Nach Morse und Pierce soll die Diffusion der beiden Substanzen durch die Ringbildung überhaupt nicht beeinflußt werden. Wie man sich aber aus einer graphischen Darstellung der Funktion u und v sowie der Ionenprodukte leicht überzeugen kann, sind die Konzentrationsverläufe der beiden diffundierenden Substanzen vollkommen kontinuierlich. Auch das Ionenproduktmaximum verschiebt sich stetig. Um die

Periodizität der Fällung erklären zu können, muß man wenigstens eine der beiden Diffusionskurven als gestört annehmen.

Es liegt ziemlich nahe, die u-Kurve praktisch als ungestört anzunehmen (infolge des größeren Konzentrationsgefälles) und die Periodizität auf die Störung der v-Kurve im Augenblick der Ringbildung zurückzuführen. Dies taten bereits K. Notboom (3) und Fricke (4), ohne es aber näher zu begründen.

Wenn die u-Kurve praktisch ungestört verläuft, so ist die Konzentration an der Stelle, wo ein Ring fällt, durch den Ausdruck [1] gegeben. Der Tabelle I entnehmen wir $x/\sqrt{t} = 5{,}96 \cdot 10^{-3}$; für $a^2 = 0{,}73 \cdot 10^{-5}$ [5]) wird $\Phi(x/2a\sqrt{t}) = 0{,}8815$ und $u = 0{,}1185$ n. Im Augenblick der Ausfällung ist also die u-Konzentration etwa von derselben Größenordnung wie die von v_0. Da aber das Konzentrationsgefälle der u-Ionen sehr groß ist, diffundieren sie sehr schnell nach, so daß die eventuell entstehende Störung rasch beseitigt wird, wovon man sich durch folgende Rechnung leicht überzeugen kann:

Aus Gl. [1] erhält man

$$\frac{\partial u}{\partial x} = -u_0 \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{a\cdot\sqrt{t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4a^2t}}.$$

Für die in der Zeit dt durch den Rohrquerschnitt pro qcm diffundierende Menge $dm = -a^2 \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \cdot dt$, ergibt sich

$$dm = u_0 \cdot \frac{a}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4a^2t}} \cdot \frac{dt}{\sqrt{t}}.$$

Für $x = x_n$ bekommen wir durch Integration zwischen zwei aufeinander folgenden Ringen:

$$m_{tn+1} - m_{tn} = u_0 \cdot \frac{a}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_{tn}^{tn+1} e^{-\frac{x_n^2}{4a^2t}} \cdot \frac{dt}{\sqrt{t}}.$$

Wir setzen: $\frac{x_n^2}{4a^2t} = y^2$ und bekommen:

$$m_{tn+1} - m_{tn} = -u_0 \cdot \frac{x_n}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_{\frac{x_n}{2a\cdot\sqrt{tn}}}^{\frac{x_n}{2a\cdot\sqrt{tn+1}}} e^{-y^2} \cdot y^{-2} \cdot dy.$$

[5]) Nach Lang (7) ist für 1 n K_2CrO_4 $a_{18°} = 0{,}72$ qcm/Tag. Für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gilt nach Ostwald: $d(\ln a) \approx {}^1/_{40} \cdot dT$. Daraus errechnet sich $a^2_{13°} \approx 0{,}643$ qcm/Tag $= 0{,}73 \cdot 10^{-5}$ qcm/Sec.

$$\frac{e^{-y^2}}{y^2} = \frac{1}{y^2} - 1 + \frac{y^2}{2!} - \frac{y^4}{3!} + \frac{y^6}{4!} - \cdots\cdots$$

$$\int \frac{e^{-y^2}}{y^2}\, dy = -\frac{1}{y} - y + \frac{y^3}{2!\cdot 3} - \frac{y^5}{3!\cdot 5} + \frac{y^7}{4!\cdot 7} - \cdots$$

Die Reihe konvergiert sehr schnell für $y < 1$. Es wurde für die Stellen $x = 1{,}3285$ cm und 1,4984 cm (Tabelle I) der Ausdruck $m_{tn+1} - m_{tn}$ berechnet. Die Rechnung ergibt, daß durch den Querschnitt bei $x = 1{,}3285$ cm bis zum Ausfallen des nächsten Ringes, die u-Menge $2{,}55 \cdot 10^{-4}$ g Äq./(qcm Rohrquerschnitt) durchdiffundiert. Selbst, wenn zwischen diesen zwei Ringen volle v-Konzentration herrschen würde, könnte dort eine v-Menge von höchstens $v_0 \cdot \Delta x = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ Gr.Äq./qcm zur Umsetzung mit der oben angegebenen u-Menge vorhanden sein. Die Fällung erfolgt also zwar bei niedriger Chromationenkonzentration, diese Ionen diffundieren aber so schnell nach, daß sie bereits nach kurzer Zeit wieder in großem Überschuß vorhanden sind. Die Störung der u-Kurve durch die Ausfällung kann also tatsächlich als sehr klein angenommen werden.

Fricke (4) und K. Notboom (3) nehmen an, daß nach erfolgter Fällung das Ionenprodukt sofort auf den Wert heruntersinkt, der durch das Sättigungsprodukt der ausfallenden Substanz gegeben ist (also praktisch auf Null). Dann müßte wegen der schnellen Nachdiffusion der u-Ionen die Konzentration der v-Ionen praktisch sofort auf Null sinken, und die v-Konzentration, bei der die nächste Fällung stattfindet, wäre angenähert durch

$$v_{n+1} = v_n \cdot \Phi\left(\frac{x_{n+1} - x_n}{2b \cdot \sqrt{t_{n+1} - t_n}}\right)$$

gegeben. Der Tabelle V entnehmen wir $\Delta x/\sqrt{\Delta t} = 1{,}53 \cdot 10^{-3}$; mit $b^2 = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ [6]) errechnet sich v_{n+1}/v_n zu 0,25; die v-Konzentration würde also auf ein Viertel der Anfangskonzentration heruntergesunken sein. Bei der Fällung x_{n+2} würde der Wert für v, nur ein Viertel des Wertes, den sie bei der Fällung x_{n+1} hatte, betragen usw. Wenn dies aber der Fall wäre, so könnten die Ringe wegen der notwendigen Konstanz des Ionenproduktes nicht mehr bei derselben u-Konzentration, also auch nicht mehr bei derselben $x/\sqrt{t}$ erscheinen.

Aus der experimentell gefundenen Konstanz von $x/\sqrt{t}$ muß somit geschlossen werden, daß von

[6]) Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, auf 8,5° C umgerechnet. Siehe Fußnote [5]).

einem sofortigen Zusammenbruch der Übersättigung bei der Ringbildung keine Rede sein kann; jedenfalls nicht bei dem hier untersuchten System.

Zur direkten Prüfung dieser Folgerung wurde ein Versuch nach Morse und Pierce, bei welchem Silbernitrat in Chromatgelatine hineindiffundierte, wiederholt. Der Versuch wurde dauernd beobachtet; es konnte einwandfrei festgestellt werden, daß die Zwischenräume zwischen den letzten drei bis vier Fällungen noch deutlich gelb gefärbt waren. Zwischen dem jeweils letzten und vorletzten Ring war überhaupt keine Änderung des Farbtons gegenüber dem ursprünglichen zu bemerken. Die Annahme von Morse und Pierce, daß die Ringe näherungsweise bei der vollen Anfangskonzentration der sich in der Gelatine befindlichen Substanz ausfallen, erweist sich somit als richtig. Die Erklärung dürfte in der bereits erwähnten vergiftenden Wirkung der Gelatine auf das Anwachsen der primär gebildeten Kristallkeime liegen. Es sei aber nochmals betont, daß, wenn auch die durch die Niederschlagsbildung eintretenden Störungen nach den obigen Ausführungen als klein zu betrachten sind, sie doch die Periodizität des Vorgangs verursachen. Dies hängt mit der großen Schärfe der metastabilen Grenze zusammen, die nach der Keimbildungstheorie von Volmer und Weber in dem exponentiellen Anstieg der Keimbildungshäufigkeit mit der Übersättigung zum Ausdruck kommt.

Die wenn auch noch so kleine periodische Störung des Diffusionsvorganges muß ferner zur Folge haben, daß die beiden Konzentrationskurven nicht mehr eine Funktion allein von $x/\sqrt{t}$, sondern auch von $\frac{x_{n+1}-x_n}{\sqrt{t_{n+1}-t_n}} = \frac{\Delta x}{\sqrt{\Delta t}}$ sein müssen, weil ja nach jeder Fällung neue Grenzbedingungen entstehen. Aus der Forderung, daß die Ringbildung stets bei demselben Ionenprodukt stattfindet, folgt daher, daß außer $x_n/\sqrt{t_n}$ auch der Ausdruck $\Delta x/\sqrt{\Delta t}$ für alle Ringe einen konstanten Wert haben muß. Dieses ist, wie aus den Versuchstabellen hervorgeht, auch tatsächlich der Fall[7]).

[7]) Die Konstanz von $\Delta x/\sqrt{\Delta t}$ ist, unabhängig von der Untersuchung der Verfasser etwa gleichzeitig, auch von H. Bauer (9) gefordert worden, allerdings unter Beschränkung auf die Störung der u-Kurve allein. Dagegen können wir uns den Rechnungen von E. B. Hughes (Kolloid-Z. **72**, 212 [1935]) nicht anschließen, die sich auf eine mit den vorliegenden Grenzbedingungen unvereinbare Diffusionsgleichung stützen.

Aus den beiden Gleichungen

$$\frac{x_n}{\sqrt{t_n}} = k \text{ und } \frac{x_{n+1}-x_n}{\sqrt{t_{n+1}-t_n}} = k' \quad (n = \text{eine ganze Zahl})$$

lassen sich nun die Variablen x und t separieren:

$$\frac{x_{n+1}-x_n}{\sqrt{x^2_{n+1}-x^2_n}} = \frac{k'}{k}; \qquad \left(\frac{k'}{k}\right)^2 = \frac{x_{n+1}-x_n}{x_{n+1}+x_n}.$$

Für nicht zu kleine n-Zahlen (Ringnummern) kann diese Gleichung auch in der Form

$$\left(\frac{k'}{k}\right)^2 \approx \frac{\Delta x_n}{\Delta_n} \cdot \frac{1}{2x_n}$$

geschrieben werden, woraus man durch Integration

$$\ln \cdot x_n \approx 2\left(\frac{k'}{k}\right)^2 \cdot n + \text{const} \qquad (5)$$

erhält.

In derselben Weise kommt man von der Gleichung

$$\frac{\sqrt{t_{n+1}}-\sqrt{t_n}}{\sqrt{t_{n+1}-t_n}} = \frac{k'}{k}$$

zu der Gleichung:

$$\ln\sqrt{tn} \approx 2(k'/k)^2 \cdot n + \text{const}'. \qquad (6)$$

In dem Auftreten der additiven Konstanten kommt die mehrmals erwähnte Willkür bei der Wahl des Anfangspunktes für die Abzählung der Ringe zum Ausdruck.

Die Gl. [5] wurde vor kurzem von M. P. Lakahani und B. N. Mathur (8) auf empirischem Wege gefunden. In der hier gegebenen Ableitung erscheint sie als Folgerung aus der Übersättigungstheorie und den Diffusionsgesetzen. Die gute Übereinstimmung mit dem Experiment ist aus Fig. 2 zu ersehen.

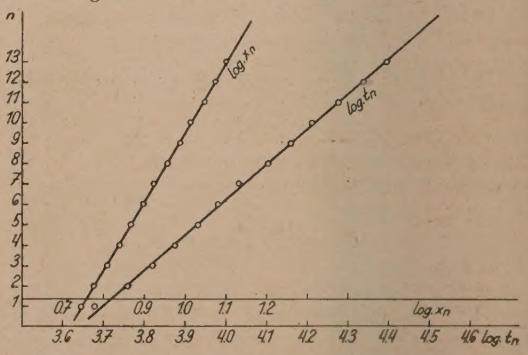


Fig. 2

Für den Gesamtverlauf des Diffusionsprozesses machen, wie im vorangehenden gezeigt wurde, die Störungen durch die Ringbildung in quantitativer Hinsicht nicht viel aus. Die Berechnung des Ionenprodukts nach Morse und Pierce bleibt in erster Näherung prinzipiell richtig. Trotzdem sind die von ihnen berechneten Absolutwerte mit einer großen Unsicherheit behaftet, weil sie in entscheidender Weise von dem in die Rechnung eingehenden Diffusionskoeffizienten des $AgNO_3$ abhängen. Für diesen erhalten Morse und Pierce im Mittel 1,53 cm²/Tag, während direkte Messungen von Thovert (Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab.) in demselben Konzentrationsbereich einen Wert von nur 0,88 cm²/Tag (in Wasser) ergaben. Eine Verkleinerung des Diffusionskoeffizienten um etwa 50 Proz. macht aber auf das berechnete Ionenprodukt fast 3 Zehnerpotenzen aus, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

Tabelle IX.

Versuch Nr. (Morse u. Pierce)	$a^2 \cdot 10^5$	Ionenprodukte
14	0,86	$1{,}34 \cdot 10^{-10}$
22	1,1	$4{,}35 \cdot 10^{-8}$
14	1,78	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
22	1,78	$1{,}35 \cdot 10^{-6}$

Bedenkt man noch, daß wegen der relativ hohen Konzentration der benutzten Lösungen von einer Konstanz des Diffusionskoeffizienten im Diffusionsfeld keine Rede sein kann, so wird man alle Bemühungen, durch Diffusionsrechnungen absolute Werte für die kritische Übersättigung zu erhalten, als hoffnungslos bezeichnen müssen.

Trotzdem läßt sich durch Messung des Temperatureinflusses auf die Ringbildung wenigstens das Vorhandensein einer Übersättigung nachweisen.

Die Versuche 4 und 6 sind beide ohne Säurezusatz und mit denselben Anfangskonzentrationen, aber bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt worden. Wir wollen nun die Ionenprodukte sowie die „Übersättigungen"

$$= \sqrt[3]{\frac{u \cdot v_0^2}{L}}$$

(L = Löslichkeitsprodukt an der Fällungsstelle) nach Gl. [1] ausrechnen, und zwar einmal unter Benutzung eines schätzungsweise etwas zu großen, das andere Mal eines etwas zu kleinen Diffusionskoeffizienten. Für diesen ergibt sich aus den bereits zitierten Messungen von Lang unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit

$a^2_{18,6°} = 0{,}833 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec bzw. $a^2_{5°} = 0{,}705 \cdot 10^{-5}$.

Die Tabelle II wurde unter Benutzung von etwa 7 Proz. höheren bzw. kleineren Werten ausgerechnet. Für die Löslichkeitsprodukte wurden die Werte

$L_{18,6°} = 1{,}7 \cdot 10^{-12}$ bzw. $L_{5°} = 0{,}52 \cdot 10^{-12}$

benutzt[8]).

Tabelle X.

$a^2 \cdot 10^5$	Ionenprodukte	Übersättigungen
Versuch 4; T = 5,0° C		
0,65 (klein)	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	$6{,}0 \cdot 10^2$
0,75 (groß)	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$7{,}8 \cdot 10^2$
Versuch 6; T = 18,6° C		
0,75 (klein)	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$	$3{,}6 \cdot 10^2$
0,88 (groß)	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$4{,}1 \cdot 10^2$

Man sieht, daß die errechneten Werte für die Übersättigungen $\left(\sqrt[3]{\frac{u \cdot v_0^2}{L}}\right)$ unabhängig von der Wahl des Diffusionskoeffizienten deutlich mit der Temperatur abnehmen. Selbst die berechneten Ionenprodukte fallen bei der höheren Temperatur kleiner aus, obwohl das Löslichkeitsprodukt auf das Dreifache ansteigt.

Der negative Temperaturgang der Übersättigung ist nach der Theorie leicht verständlich, indem die Keimbildungshäufigkeit nach Volmer und Weber bei konstanter Übersättigung exponentiell mit der Temperatur anwächst.

Obwohl die ausgerechneten Werte nur als Vergleichszahlen gewertet werden können, so zeigt doch die Abnahme der metastabilen Ionenprodukte mit steigender Temperatur, daß die Übersättigung im Fällungsaugenblick eine beträchtliche Größe erreichen muß.

Es wurde auf Seite 132 erwähnt, daß durch geringen Säurezusatz die Ringbildung beeinflußt wird. Bei den Versuchen 1 und 2, die unter sonst gleichen Bedingungen einmal mit, das andere Mal ohne Säurezusatz ausgeführt wurden, wollen wir in derselben Weise Vergleichswerte für die Ionenprodukte ausrechnen. Der Diffusionskoeffizient

[8]) Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen.

für $1 \cdot n\, K_2CrO_4$ ist nach Lang $a^2_{13,50°C} = 0{,}73\ cm^2/sec$. In der Tabelle X sind die verwendeten (zu kleinen bzw. zu großen) Zahlen für den Diffusionskoeffizienten und die sich ergebenden Ionenprodukte zusammengestellt.

Tabelle XI.

$a^2 \cdot 10^5$	Versuch 1 (mit Säure) Ionenprodukte	Versuch 2 (ohne Säure) Ionenprodukte
0,68	$10{,}3 \cdot 10^{-4}$	$6{,}3 \cdot 10^{-4}$
0,78	$13{,}1 \cdot 10^{-4}$	$8{,}4 \cdot 10^{-4}$

Durch Säurezusatz werden also die Ionenprodukte bei der Fällung vergrößert, was wegen der Erhöhung der Löslichkeit des Niederschlages auch zu erwarten ist.

Außerdem fallen im Vergleich zu Tab. X die rund 10mal höheren Werte auf. Dies ist dem Einfluß der Gallerte zuzuschreiben; wie bereits erwähnt, wurde bei den Versuchen 1 und 2 gealterte Gelatine verwendet.

Zusammenfassung.

Die Abhängigkeit der rhythmischen Ausscheidungen von Silberchromat in Gelatine von den Anfangskonzentrationen der reagierenden Stoffe, dem Säuregehalt der Gelatine und der Temperatur wird durch Abstand—Zeit-Messungen untersucht. Die Ergebnisse lassen sich im Sinne der Übersättigungstheorie interpretieren. Eine quantitative Berechnung der Übersättigung an den Fällungsstellen ist allerdings nicht möglich; ihr Vorhandensein folgt aber aus der Temperaturabhängigkeit. Das von Lakahani und Mathur empirisch gefundene logarithmische Abstandsgesetz läßt sich mit Hilfe der Übersättigungstheorie quantitativ ableiten.

* * *

Wir sind Herrn Prof. Dr. M. Volmer für Beratung und Kritik zu großem Dank verpflichtet. Ferner danken wir dem Deutschen akademischen Austauschdienst für das dem einen von uns gewährte Stipendium.

Literatur.

1. Wi. Ostwald, Z. physik. Chem. **22**, 365 (1897).
1a. v. Kuthy, Kolloid-Z. **68**, 335 (1934).
2. Morse und Pierce, Z. physik. Chem. **45**, 589 (1903).
3. K. Notboom, Kolloid-Z. **32**, 247 (1923).
3a. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **40**, 144 (1926).
4. Fricke, Z. elektr. Chem. **39**, 629 (1933).
5. I. Christiansen, Z. physik. Chem. **26**, 187 (1934).
6. R. E. Liesegang, Z. physik. Chem. **88**, 1 (1914).
7. Wiedemanns Ann. **9**, 613 (1880).
8. M. P. Lakahani, Chem. Zbl. **1934**.
9. H. Bauer, Z. physik. Chem. **27**, 145 (1934).

Alterung der Oberflächen von Lösungen, III.

Aktivierte Anreicherung von gelösten Molekülen an der Oberfläche von Benzopurpurin-10 B-Lösungen.

Von K. S. Gururaja Doss.[1]) (Eingegangen am 30. Mai 1938.)

(Aus dem Central College, University of Mysore, Bangalore, S. India.)

Einleitung.

Wenn man die Oberfläche einer wässerigen Lösung von Benzopurpurin 6 B altern läßt, bildet sich ein Adsorptionsfilm, der viele Eigenschaften zeigt, die sonst die monomolekularen Filme wasserunlöslicher Stoffe haben. Diese neue Erscheinung, die zuerst in unserem Laboratorium[2]) beobachtet wurde, tritt, wie gezeigt werden konnte, bei allen solchen Lösungen auf, deren Oberflächenspannung sich mit der Zeit ändert (z. B. bei Lösungen von Brillantgrün, Kaprinsäure usw.). Der Grad der Anreicherung der gelösten Molekeln nach einem beliebigen Zeitintervall kann ermittelt werden durch Messung des von dem Film unter einem geringen Oberflächendruck von etwa 1,0 Dyn pro Zentimeter eingenommenen Flächenraumes. Diese Messungen zeigen, daß die Anreicherungsgeschwindigkeit im Vergleich mit der Stoßzahl der gelösten Molekeln an der Grenzfläche Luft—Lösung außerordentlich klein ist. Die Hypothese der aktivierten An-

[1]) Übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig).
[2]) Doss, Current Sci. **4**, 405 (1935).

reicherung, die vom Verfasser[3]) zur Deutung der Langsamkeit der Anreicherung aufgestellt wurde, hat sich auch zur Erklärung der folgenden Erscheinungen als hilfreich erwiesen: a) zur Erklärung des hohen Temperaturkoeffizienten der Anreicherungsgeschwindigkeit, b) des Auftretens des Oberflächendruckes, c) der Veränderung der Oberflächenspannung mit der Zeit und endlich d) der ungewöhnlichen Stabilität der Schäume, die mit solchen Lösungen erhalten wurden. Eine kurze Mitteilung über eine spätere Arbeit über die Zeit—Flächen-Kurve und den Einfluß der Farbstoffkonzentration auf die Anreicherungsgeschwindigkeit brachte einige neue, interessante Züge der Erscheinung[4]). In der vorliegenden Arbeit ist namentlich die aktivierte Anreicherung an der Oberfläche wässeriger Lösungen eines anderen Farbstoffs, Benzopurpurin 10B, untersucht worden. Die Beobachtungen wurden an Proben gereinigten Farbstoffs angestellt. Einige entscheidende Versuche werden beschrieben, aus denen hervorgeht, daß die Erscheinungen nicht etwa durch Einflüsse von außen her zustandekommen, wie z. B. durch Verunreinigungen, Reaktion mit der Kohlensäure der Luft und dadurch verursachte Bildung eines unlöslichen Films. Schließlich ist noch der Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Anreicherungsgeschwindigkeit festgestellt worden.

Experimentelles.

1. Reinigung von Benzopurpurin 10B.

Die von Kahlbaum bezogene Probe von Benzopurpurin 10B enthielt als Verunreinigung 61 Proz. anorganischer Salze. Die Reinigung wurde nach einer von C. Robinson[5]) vorgeschlagenen Methode vorgenommen: Etwa 40 g Farbstoff wurden in 80 ccm Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. 80 ccm 40proz. wässeriger Natriumazetatlösung wurden zugesetzt und das Gemisch einige Zeit stehen gelassen. Hierauf wurde durch ein Jenaer Glasfilter mit der Porengröße G3 filtriert. Der Rückstand wurde der erwähnten Behandlung fünfmal unterzogen und das Endprodukt mit Alkohol am Rückflußkühler gekocht und wieder auf die Glasfritte gebracht. Dort wurde es dreimal mit Alkohol gewaschen. Dieser Rückstand nun wurde wie oben weitere sechsmal mit Alkohol behandelt. Das bei 105° getrocknete endgültige Produkt wurde auf seine Reinheit geprüft, indem der Gewichtsverlust bei der Verbrennung festgestellt wurde. Die gefundene Reinheit betrug 95,7 Proz. Eine Steigerung durch weiteres Behandeln erwies sich als unmöglich, da aber die Lösungen sehr verdünnt waren, stand zu hoffen, daß diese Unreinheit die erhaltenen Resultate nicht merkbar beeinflussen würde.

2. Herstellung der Lösungen.

Die Lösungen wurden durch Auflösen der erforderlichen Menge Farbstoff in heißem Wasser und späteres Auffüllen auf ein bekanntes Volumen hergestellt und ihr p_H durch Zusatz von einigen Tropfen 0,1 n Salzsäure auf den gewünschten Wert gebracht. Durch einen Zufall wurde die Tatsache festgestellt, daß die Anreicherungsgeschwindigkeit die gleiche blieb, einerlei, ob das p_H der Lösung durch Zusatz von Salzsäure oder durch Einleiten von Kohlendioxyd eingestellt wurde.

3. Messung der Anreicherungsgeschwindigkeit.

Der Pockels-Langmuir-Adam-Trog, welcher aus gut paraffiniertem Glase bestand, und eine Oberflächendruckwaage, die aus dem Tensiometer nach de Nouy entwickelt worden ist, wurden in einen Kasten mit Glasfenstern eingebracht, um den Einfluß der Staubteilchen auszuschließen. Der Trog wurde nun mit der Farbstofflösung gefüllt, die Oberfläche auf beiden Seiten des Balkens mit Barrieren gereinigt und die Zeit notiert. Ein bekannter Teil der Oberfläche links vom Balken wurde nun während eines bestimmten Zeitraumes der Alterung überlassen. Danach wurde die Barriere gegen den Balken verschoben, bis der auf diesen ausgeübte Oberflächendruck 1,0 Dyn pro cm betrug. Der Flächenraum zwischen den Barrieren und dem Balken wurde nun in dieser Stellung gemessen. Wenn man annimmt, daß in diesem Stadium die Molekeln dicht gepackt sind, dann ergibt das Verhältnis dieses Flächenteils zu der gesamten gealterten Oberfläche den Anteil der Gesamtoberfläche, der mit adsorbierten Molekülen besetzt ist. Tabelle I und Fig. 1 zeigen den Grad der Anreicherung nach verschiedenen Zeitintervallen und bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen. Der Einfluß des p_H auf die

[3]) Doss, Proc. Indian Acad. Sci. **4**, 97 (1936).
[4]) Doss, Current Sci. **5**, 645 (1937).
[5]) Robinson und Mills, Proc. Roy. Soc. **131 A**, 576 (1931).

Tabelle I. Geschwindigkeit der Anreicherung an der Oberfläche wässeriger Benzopurpurin-10B-Lösungen, $p_H = 7{,}1$. Teil der Gesamtoberfläche, der von den angereicherten gelösten Molekeln besetzt ist, gemessen unter einem Oberflächendruck von 1,0 Dyn pro cm.

Konzentrat. m	Zeit in Minuten: 1	2	4	8	16
1/250	0,280	0,352	0,466	0,622	0,808
1/500	0,150	0,204	0,248	0,322	0,440
1/1000	0,094	0,116	0,162	0,214	0,320
1/2000	0,040	0,060	0,092	0,152	0,206
1/4000	0,028	0,038	0,052	—	—

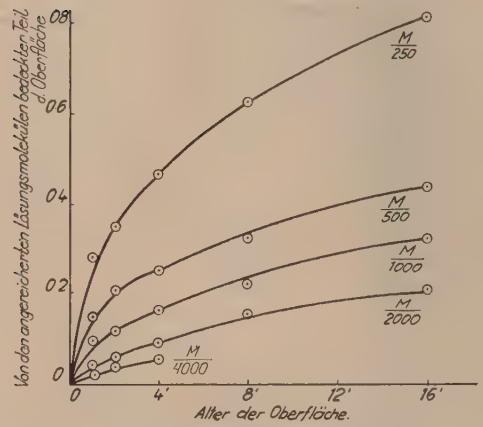


Fig. 1. Geschwindigkeit der Anreicherung an der Oberfläche wässeriger Lösungen von Benzopurpurin 10 B; $p_H = 7{,}1$.

Anreicherungsgeschwindigkeit geht aus Fig. 2 und Tabelle II hervor; die Wirkung eines Zusatzes von Äthylalkohol und Amylalkohol wird in Tabelle III und Fig. 3 gezeigt. Alle Messungen wurden bei einer Raumtemperatur von $24{,}5 \pm 2^0$ ausgeführt.

Diskussion.

1. Aktivierte Anreicherung als Ursache der beobachteten Erscheinungen.

Die wässerige Lösung des gereinigten Farbstoffs zeigte alle Erscheinungen, die bei aktivierter Anreicherung auftreten. Die folgenden Versuche wurden zu dem Zwecke ausgeführt, den Einfluß irgendwelcher Nebenreaktionen, die denkbar erschienen, aufzudecken:

a) Die kolorimetrische Untersuchung und p_H-Bestimmung nach verschiedenen Zeiträumen nach der Herstellung der Lösung ergab keine Veränderung der Eigenschaften beim Stehen. Das Einleiten kohlendioxydfreier Luft hatte keinen Einfluß.

b) Die wässerige Lösung des Farbstoffs zeigte ein p_H von 8,3. Die Messung wurde mit einer Glaselektrode unter Verwendung eines Compton-Elektrometers als Nullinstrument vorgenommen. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung konnte das p_H auf 5,6 gebracht werden. Dabei trat außerdem eine deutliche Farbvertiefung der Lösung auf. Beim Einleiten von Laboratoriumsluft stieg das p_H wieder auf 7,2, so daß es zweckmäßig erschien, mit einer Lösung zu arbeiten, deren p_H in der Gegend von 7,0 lag, um den Einfluß des Kohlendioxydes vollkommen auszuschließen. Die Einstellung der Wasserstoffionenkonzentration wurde mit 0,1 n Salzsäure

Tabelle II. Einfluß des p_H auf die Anreicherungsgeschwindigkeit. (1/250 m Benzopurpurin 10B.)

p_H	Zeit in Minuten: 1	2	4	8	16
6,6	0,312	0,402	0,510	0,706	0,888
7,1	0,280	0,352	0,466	0,622	0,808
8,0	0,204	0,262	0,360	0,468	0,616

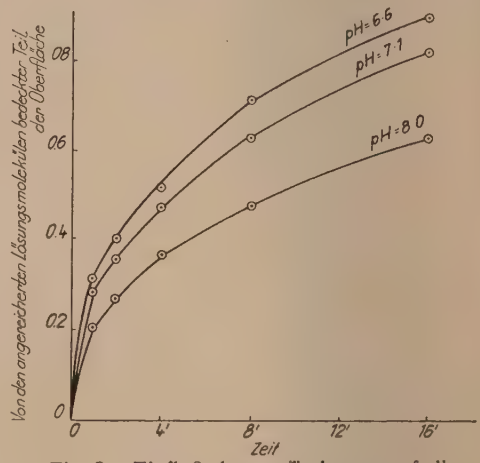


Fig. 2. Einfluß der p_H-Änderung auf die Anreicherungsgeschwindigkeit.

Tabelle III. Einfluß des Zusatzes von Nichtelektrolyten auf die Anreicherungsgeschwindigkeit. (1/500 m Benzopurpurin 10B; $p_H = 7{,}1$.)

Art und Menge des zuges. Nichtelektrol. (in Wasser)	Zeit in Minuten: 1	2	4	8	16
2 Proz. Äthylalkohol	0,052	—	0,108	0,170	0,326
0,3 Proz. Amylalkoh.	0,074	0,116	0,194	0,312	0,434
Ohne Zusatz	0,150	0,204	0,248	0,322	0,440

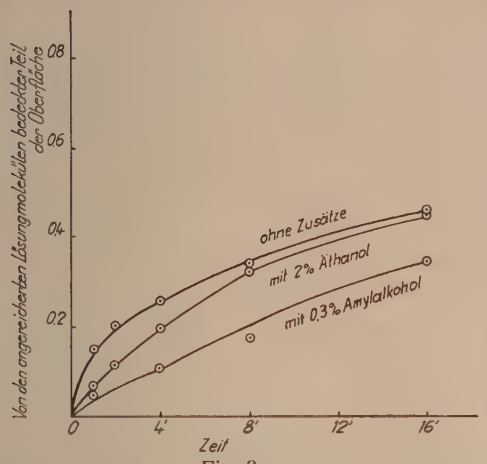


Fig. 3.
Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Anreicherung.

vorgenommen. Eine solche Lösung zeigte keinerlei Änderung der Farbe oder des p_H, selbst wenn das Einleiten von Laboratoriumsluft mehrere Stunden hindurch fortgesetzt wurde.

c) Es ließ sich feststellen, daß selbst bei stundenlangem Einleiten weder bei Verwendung von Luft noch von Kohlendioxyd auch nur die Spur eines stabilen Schaumes auftrat.

Die Versuche a) und b) zeigen, daß in der Lösung durch die Einwirkung der gewöhnlichen Laboratoriumsluft keine Veränderungen hervorgebracht werden. Das unter c) beschriebene Ergebnis schließt die Möglichkeit aus, daß sich etwa an der Grenzfläche Luft—Lösung durch irgendeine Reaktion zwischen dem Farbstoff und den Komponenten der Laboratoriumsluft ein unlöslicher Film bilden könnte.

Daß die beobachtete Erscheinung nicht auf eine aus der Masse der Lösung langsam zur Oberfläche aufsteigende Verunreinigung zurückzuführen ist, geht aus den folgenden Überlegungen klar hervor: Die Verunreinigung müßte, ganz gleich, woraus sie besteht, molekulardispers sein, da der beobachtete Oberflächenfilm keine Interferenzfarben zeigt und höchstwahrscheinlich monomolekular ist. Um der beobachteten geringen Anreicherungsgeschwindigkeit Rechnung zu tragen, müßte man annehmen, daß die Konzentration der Verunreinigung kleiner als 10^{-8}-molar ist. (Dieser Wert ist berechnet auf Grund der Annahme, daß die Verunreinigung durch die Brown'sche Bewegung zur Oberfläche emporsteigt.) Der bei diesen Versuchen verwendete Trog faßt etwa 300 ccm; also müßte die Zahl der Molekeln der gedachten Verunreinigung, die sich im Trog befinden könnten, $1{,}8 \cdot 10^{15}$ betragen. Diese Menge aber würde kaum genügen, um 10 Quadratzentimeter der Oberfläche zu bedecken und müßte sich durch einmaliges Fegen der Oberfläche beseitigen lassen. Aber die Anreicherung bleibt auch nach hundertmaligem Fegen bestehen. Überdies zeigte sich, daß solches wiederholtes Fegen keinen unlöslichen Schaum liefert; der entstandene Adsorptionsfilm ist also reversibel und die adsorbierten Molekeln gehen wieder in Lösung, wenn der Film durch das Fegen zusammengedrückt wird. Aus allen diesen Gründen kann die Vorstellung einer zur Oberfläche emporsteigenden Verunreinigung nicht zur Erklärung der beobachteten Erscheinung herangezogen werden.

Als nächster Punkt sei diskutiert, inwieweit man zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen die Polymerisation heranziehen kann. Diese Hypothese wurde von Ghosh und Nath[6]) aufgestellt, um der Änderung der Oberflächenspannung mit der Zeit Rechnung zu tragen. Um die geringe Geschwindigkeit der Anreicherung und die Widerstandsfähigkeit derselben gegen mehrfaches Fegen zu erklären, muß man folgende Voraussetzungen machen:

a) Der Farbstoff befindet sich zum größten Teile in polymerisiertem Zustande und der Anteil der einfachen Moleküle ist außerordentlich gering.

b) Nur die nichtpolymeren Molekeln können adsorbiert werden.

c) Das Gleichgewicht zwischen polymeren und einfachen Molekeln besteht zwar im Innern der Flüssigkeit, aber nicht an deren Oberfläche.

Dazu ist zu sagen, daß die letzten beiden Annahmen sehr willkürlich und unwahrscheinlich sind. Außerdem ist die Hypothese nicht imstande, eine Erklärung für den Oberflächendruck zu geben, den die adsorbierten Molekeln ausüben. Die Polymerisationshypothese ist also zur Deutung der Erscheinung nicht zu gebrauchen.

Alle diese Betrachtungen führen zu dem Schluß, daß die beobachteten Phänomene am besten auf Grund der Annahme einer aktivierten Anreicherung erklärt werden.

2. Die Zeit—Flächen-Kurve.

Das in der vorliegenden Abhandlung untersuchte Problem scheint eins der einfachsten zu sein, auf welches die Langmuir'sche Adsorptionstheorie angewandt werden kann. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Teil der Gesamtober-

[6]) Ghosh und Nath, J. physic. Chem. 36, 1916 (1932).

fläche anwächst, welcher mit den gelösten Molekeln bedeckt ist, berechnet sich nach:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c(1-x) - k_2 x.$$

Darin bedeutet x den Teil der Gesamtoberfläche, der in der Zeit t von den gelösten Molekülen eingenommen wird, c ist die Konzentration des Gelösten, k_1 eine Konstante der kinetischen Gastheorie, welche den Term der Aktivierungsenergie und die Akkomodationskonstante enthält und endlich k_2 die spezifische Desorptionsgeschwindigkeit. Bei den hier behandelten Systemen befindet sich die Adsorptionsschicht praktisch im Gleichgewicht, so daß k_2 vernachlässigt werden kann. Man kann also schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c(1-x),$$

$$k_1 c = -\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x}.$$

Tabelle IV gibt die Werte für $-\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x}$ für eine 0,001 m Lösung von Benzopurpurin 10B an. Die Werte sind nicht konstant, daraus kann

Tabelle IV. Anwendbarkeit der einfachen Langmuir'schen Theorie auf die aktivierte Anreicherung. ($^1/_{1000}$ m Benzopurpurin-10B-Lösung, $p_H = 7{,}1$.)

t	$-\frac{1}{t} \log \frac{1}{1-x}$
1	0,0429
2	0,0267
4	0,0192
8	0,0131
16	0,0105
32	0,0086

man ersehen, daß die Langmuir'sche Theorie in ihrer einfachen Form nicht anwendbar ist. In den späteren Stadien ist die Anreicherungsgeschwindigkeit weit geringer, als man auf Grund der einfachen Theorie annehmen sollte. Augenscheinlich sind die schon an der Oberfläche befindlichen Molekeln imstande, die Anreicherung über einen größeren Flächenraum zu verhindern, als sie selbst bei einem Oberflächendruck von 1,0 Dyn pro cm einnehmen. Es ist nun von Wichtigkeit, den Querschnitt der Wirkungssphäre der Molekeln zu berechnen, innerhalb welcher sie eine Hinderung ausüben können. Mit x_1 sei der Teil der gesamten Oberfläche bezeichnet, der in der Zeit t durch die Adsorptionsschicht bedeckt wird (gemessen unter einem Oberflächendruck von 1,0 Dyn pro cm). Die für die Adsorption verfügbare Oberfläche ist nun $1-\alpha x_1$, worin α das Verhältnis des Querschnitts der Wirkungssphäre der Molekel zu dem tatsächlich von einem Molekül bei einem Oberflächendruck von 1,0 Dyn pro cm eingenommenen Raum darstellt. Zu einer Zeit $2t$ sollte der bedeckte Teil der Gesamtoberfläche x_2 gleich $x_1 + x_1(1-\alpha x_1)$ sein. Die Wirkungssphäre der Molekeln kann also mit Hilfe der Gleichung

$$\alpha = \frac{2x_1 - x_2}{x_1^2}$$

berechnet werden.

Die in Tabelle V aufgezeichneten Werte für α sind durch Arbeiten mit verschiedenen Lösungen erhalten worden. Ein Blick auf die Tabelle V

Tabelle V. Werte von α, dem Verhältnis des Querschnittes der Wirkungssphäre (mit Bezug auf die Hinderung) der gelösten Molekeln zum wirklichen Querschnitt der Moleküle, gemessen unter einem Oberflächendruck von 1,0 Dyn/cm.

x Von den gelösten Molekeln besetzter Teil der Gesamtoberfläche	α	Reziproker Wert der Molarität der Lösungen. Diese Daten wurden bei der Berechnung verwandt
0,03	23	4000
0,04	17	4000
0,04	13	2000
0,05	11	4000
0,06	8	2000
0,07	7	4000
0,09	4	2000
0,09	8	1000
0,12	5	1000
0,15	4	2000
0,15	4	500
0,16	4	1000
0,20	4	500
0,21	2,4	1000
0,25	2,8	500
0,28	2,7	250
0,32	2,0	500
0,32	1,7	1000
0,35	1,9	250
0,47	1,4	250

zeigt, daß im allgemeinen bei sinkenden Werten für x_1, dem filmbedeckten Oberflächenteil, die Werte für α ansteigen; von dieser allgemeinen Regel gibt es nur wenige Ausnahmen, die auf Versuchsfehler bei der Bestimmung von x zurückzuführen sind und bei der Berechnung von α eine Vergrößerung erfahren. Wenn man berücksichtigt, daß bei der Aufstellung der Tabelle V Daten von Lösungen verschiedenster Konzentration verwandt wurden, dann kann wohl die erwähnte Tendenz von α als tatsächlich existierend angenommen werden. Wenn also der bedeckte Anteil der Oberfläche nur 0,03 beträgt,

dann ist die Fläche, über welche die gelösten Molekeln weitere Anreicherung verhindern, gleich einem Vielfachen ihres eigenen Querschnittes, gemessen bei einem Oberflächendruck von 1,0 Dyn pro cm. Dies ist wahrscheinlich der erste experimentelle Beweis für die Annahme, daß die Molekeln, wo ein freier Raum ist, herumwirbeln und um sich schlagen, und auf diese Weise ihre Wirkungssphäre merklich vergrößern, über die sie ihre hindernde Wirkung ausüben. Der Einfluß der Ladung in der elektrischen Doppelschicht soll in einer späteren Veröffentlichung betrachtet werden.

3. Der Einfluß der Konzentration.

Nach der Langmuir'schen Adsorptionstheorie sollte die Anreicherungsgeschwindigkeit der Konzentration proportional sein. Es stellte sich heraus, daß dies annähernd für die verdünnteren Lösungen zutrifft. So ist die Zeit, die für das Zustandekommen eines bestimmten Betrags der Anreicherung an der Oberfläche nötig ist, bei einer $^1/_{4000}$ molaren Lösung etwa doppelt so groß wie die von einer $^1/_{2000}$ molaren Lösung für den gleichen Betrag notwendige. Für höhere Konzentrationen jedoch trifft diese Beziehung nicht mehr zu. Eine Zunahme der Konzentration läßt die Anreicherungsgeschwindigkeit viel rascher ansteigen, als die Theorie voraussagt. So bedeckt sich bei einer $^1/_{250}$ molaren Lösung in einer Minute ein größerer Teil der Oberfläche, als bei einer Lösung der halben Konzentration in vier Minuten. Das ist wahrscheinlich auf die Polymerisation des Farbstoffs bei höheren Konzentrationen zurückzuführen. Das Auftreten einer solchen Polymerisation wird auch durch die Ergebnisse anderer Experimente bewiesen[7]). Obwohl die Polymerisation eine Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit zur Folge hat (diese ist ungefähr proportional $\frac{1}{n^{1/3}}$, worin n die Anzahl der in dem Polymeren enthaltenen einfachen Moleküle bedeutet), so vergrößert sie doch die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Oberfläche überzieht, da der Querschnitt des Polymerisationsproduktes etwa proportional $n^{2/3}$ ist.

4. Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration.

Es wurde festgestellt, daß eine Abnahme des p_H der Lösung von einer Zunahme der Anreicherungsgeschwindigkeit begleitet ist. Das liefert einen weiteren Beweis dafür, daß die beobachteten Effekte nicht etwa auf Absorption von Kohlendioxyd aus der Luft zurückzuführen sind, wie es bei den Systemen der Fall zu sein scheint, die Lottermoser[8]) untersucht hat. Wenn die Anreicherung durch Absorption von Kohlendioxyd zustande käme, müßte sie in den Lösungen mit höherem p_H am größten sein, da CO_2 in solchen Lösungen am schnellsten absorbiert wird. Eine exakte Deutung des Einflusses der H-Ionenkonzentration wird allerdings erst nach einer umfassenderen Untersuchung der Erscheinung möglich sein.

5. Der Einfluß eines Zusatzes von Nichtelektrolyten.

Die kapillarinaktiven Nichtelektrolyte, wie Rohrzucker, hatten selbst in einer Konzentration von 5 Proz. keinen meßbaren Einfluß auf die Anreicherungsgeschwindigkeit. Kapillaraktive Nichtelektrolyte hingegen zeigten schon bei geringen Konzentrationen eine deutliche Verringerung der Geschwindigkeit. Diese Tatsache ist in anderer Hinsicht von außerordentlichem Interesse: Wie gezeigt worden war[9]), ist die Stabilität von Schaum eng mit dem Auftreten von aktivierter Anreicherung verknüpft. Die im Hinblick auf die Anreicherung störende Wirkung von Amylalkohol steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß dieser wirklich in solchen Lösungen den erhaltenen Schaum zerstört.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß in wässerigen Lösungen von Benzopurpurin 10B aktivierte Anreicherung auftritt. Weiter wird nachgewiesen, daß die beobachteten Erscheinungen nicht durch Nebenreaktionen, wie Einwirkung der Kohlensäure oder des Sauerstoffs der umgebenden Luft, oder in der Lösung enthaltene Verunreinigungen verursacht werden. Der Einfluß eines Zusatzes von Nichtelektrolyten und der Änderung des p_H auf die Anreicherungsgeschwindigkeit werden untersucht. Einige interessante Einzelheiten, die bei der Untersuchung des Einflusses der Konzentration auf die Anreicherungsgeschwindigkeit beobachtet wurden und die Zeit—Flächen-Kurve werden diskutiert.

* * *

Zum Schluß möchte der Autor Herrn Prof. B. Sanjiva Rao M. A., Ph. D., für sein hilfreiches Interesse an der Arbeit danken.

[7]) Robinson, Trans. Faraday Soc. **31**, 245 (1935).

[8]) A. Lottermoser, Trans. Faraday Soc. **31**, 200 (1935).

[9]) Siehe Fußnote 3.

Über das Dampffesthaltungsvermögen aktiver Gele.

Von Franz Krczil, Friedrich Schätzler und Ewald Brixel.
(Mitteilung aus dem Laboratorium für Adsorptionstechnik, Aussig.)

(Eingegangen am 1. Juni 1938.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit H. Wejroch[1]) die Abhängigkeit der von dampfbeladener Aktivkohle beim Austreiben mit Luft zurückgehaltenen Dampfmenge von der Anfangsbeladung der Kohle untersucht.

Bei diesen mit verschiedenen Aktivkohlen vorgenommenen Versuchen wurde festgestellt, daß die bei Austreibung mit Luft zurückgehaltene Dampfmenge nur zu Beginn der Austreibung von der Anfangsbeladung abhängig ist; von einem für jede Aktivkohle kennzeichnenden Restdampfgehalt erweist sich dann die bei weiterem Austreiben jeweils noch zurückgehaltene Dampfmenge von der Anfangsbeladung als unabhängig. Graphisch entspricht diesem Verhalten einer Aktivkohle mit verschiedener Anfangsbeladung bei der Austreibung mit Luft eine Schar von Kurven, die von einem bestimmten Punkt an zusammenfallen.

Diese mit Benzol als Prüfdampf festgestellte Gesetzmäßigkeit hat später A. Ackermann[2]) bei Aktivkohle auch für andere Dämpfe bestätigt.

In Fortsetzung der eingangs erwähnten Arbeit haben wir nun das Verhalten dampfbeladener aktiver Gele bei der Austreibung mit Luft untersucht.

Zu diesen Versuchen benutzten wir ein Kieselsäuregel der Firma Gebrüder Herrmann, Köln-Bayental, und eine aktive Tonerde (Sorte Nr. 695a) der I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M.[3]).

Zur näheren Kennzeichnung dieser Gele haben wir deren chemische Zusammensetzung sowie einige physikalische Konstanten bestimmt.

Die chemische Zusammensetzung der lufttrockenen Gele ist der Tabelle I zu entnehmen.

Zu den weiteren Versuchen wurden die körnigen Gele durch mechanische Zerkleinerung und Absiebung auf eine Korngröße von 0,53 bis 1,5 mm gebracht und dann getrocknet. Dieses Trocknen erfolgte bei einer Temperatur von 250° durch Überleiten eines getrockneten, auf gleiche Temperatur erhitzten Luftstromes bis zur Gewichtskonstanz der Gele.

Tabelle I. Chemische Zusammensetzung von Kieselsäuregel und Tonerdegel.

Chemische Zusammensetzung	Kieselsäuregel Proz.	Tonerdegel Proz.
Trockenverlust bei 250°	15,22	3,77
Glühverlust	17,46	5,63
Kieselsäure	81,40	—
Aluminiumoxyd . . .	—	92,85
Eisenoxyd	0,67	1,50
Kalziumoxyd	0,45	—

Von den so vorbehandelten Gelen wurden das Schütt- und Rüttelgewicht, ferner das scheinbare[4]) und wirkliche spezifische Gewicht[5]) bestimmt und aus den beiden letztgenannten Werten die Porosität berechnet.

Tabelle II. Physikalische Konstanten der Gele.

Konstanten	Kieselsäuregel g	Tonerdegel g
Schüttgewicht	69,5	84,0
Rüttelgewicht	77,7	98,0
Scheinbares spez. Gew.	0,77	1,43
Wirkliches spez. Gew. .	2,22	3,45
Porosität	65,0 Proz.	58,4 Proz.

Zur weiteren Kennzeichnung der vorliegenden Gele wurde noch die beim Benetzen mit verschiedenen Flüssigkeiten entwickelte Wärmetönung, und zwar unter Benutzung der von F. Krczil[6]) beschriebenen Versuchsanordnung und Methode, ermittelt. Die hierbei erhaltenen Benetzungswärmen in cal, bezogen auf 1 g Gel, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Als Prüfdampf benutzten wir wieder wasser- und thiophenfreies Benzol. Zur Beladung der Gele mit Benzoldampf und zur Ermittlung der Dampffesthaltungskurve erwies sich jedoch die früher beim Arbeiten mit Aktivkohle benutzte

[1]) F. Krczil und H. Wejroch, Kolloid-Z. **66**, 155 (1934).

[2]) A. Ackermann, C. R. Acad. Sci. **201**, 220 (1935).

[3]) Für die Überlassung dieses Tonerdegels sei dem Werk Ludwigshafen der I. G. Farbenindustrie A. G. auch an dieser Stelle gedankt.

[4]) Pyknometrisch bestimmt mit Quecksilber als Verdrängungsmittel.

[5]) Pyknometrisch bestimmt mit Wasser als Verdrängungsmittel, wobei die Gele zunächst unter Wasser ausgekocht wurden.

[6]) F. Krczil, Kolloid-Z. **58**, 183 (1932).

Tabelle III. Benetzungswärme von Kieselsäure- und Tonerdegel.

Benetzungsflüssigkeit	Benetzungswärme cal/g Kieselsäuregel	Tonerdegel
Methylalkohol	8,31	6,55
Äthylalkohol	7,92	5,96
Propylalkohol	6,85	4,96
Isobutylalkohol	4,60	3,91
Benzol	3,42	3,34
Wasser	7,05	7,23

Versuchsanordnung nicht ohne weiteres geeignet[7]).

Orientierende Versuche haben nämlich ergeben, daß mit dem zum Trocknen der Luft benutzten Trockenmittel, Schwefelsäure und Chlorkalzium, eine restlose Trocknung der Luft nicht zu erreichen war. Die an sich nach dieser Trocknung vom Luftstrom noch mitgeführten Spuren von Wasserdampf störten jedoch sowohl bei der Dampfbeladung als auch bei der Austreibung mit Luft.

Eine restlose Abscheidung des Wasserdampfes aus der Trägerluft haben wir jedoch dadurch erzielt, daß wir den im Glasfilter 1 von mechanischen Verunreinigungen befreiten und durch den Druckregler 2 grob eingestellten Luftstrom nach

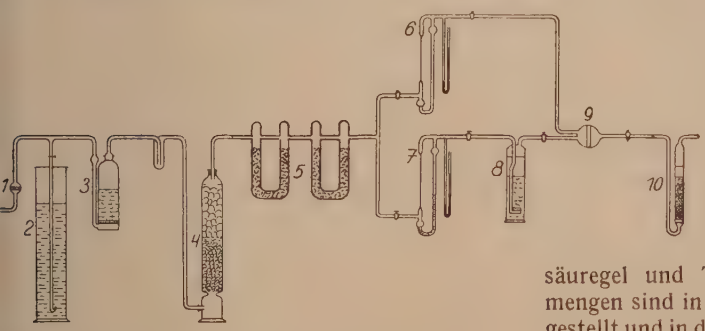


Fig. 1. Vorrichtung zur Bestimmung des Dampfaufnahme- und Festhaltungsvermögen.

dem Hindurchführen durch die Schwefelsäurewaschflasche 3 und den Natronkalk- und Chlorkalziumturm 4 noch durch zwei mit gekörntem und entwässertem hochaktivem Gel gefüllte U-Rohre 5 leiteten.

Zur Bestimmung der Benzoldampfbeladungskurven wurde der gereinigte Luftstrom unterteilt und in den Strömungsmessern 6 und 7 gemessen. Der den Strömungsmesser 7 verlassende Teilstrom wurde in der Glasfrittenflasche 8 mit Benzol beladen und mit im Strömungsmesser 6 gemessenem Teilstrom im Mischgefäß 9 vereinigt und der mit Benzoldampf beladene Luftstrom sodann durch 20 ccm des in dichtester Packung befindlichen Gels bis zur Gewichtskonstanz hindurchgeleitet.

[7]) F. Krczil und H. Wejroch, Kolloid-Z. **66**, 155 (1934).

Tabelle IV. Von 20,9 ccm = 14,5929 g Kieselsäuregel aus Benzoldampf-Luft-Gemischen bei Sättigung adsorbierte Benzoldampfmenge.

Benzoldampfkonz. in mg/Liter	Adsorb. Benzoldampfmenge in g	Gew.-Proz.	Vol.-Proz.
8,02	0,7176	4,92	3,43
16,05	0,9674	6,63	4,62
32,10	1,2446	8,53	5,95
64,20	1,6860	11,54	8,06
128,40	2,4210	16,59	11,59

Tabelle V. Von 18,22 ccm = 17,8456 g Tonerdegel aus Benzoldampf-Luft-Gemischen bei Sättigung adsorbierte Benzoldampfmenge.

Benzoldampfkonz. in mg/Liter	Adsorb. Benzoldampfmenge in g	Gew.-Proz.	Vol.-Proz.
8,02	0,4694	2,63	2,47
16,05	0,6618	3,71	3,63
32,10	0,9434	5,28	5,18
64,20	1,3048	7,31	7,17
128,40	2,0002	11,21	10,98

Die bei 20° aus Benzoldampf-Luftgemischen verschiedenen Benzoldampfgehaltes vom Kieselsäuregel und Tonerdegel adsorbierten Dampfmengen sind in den Tabellen IV und V zusammengestellt und in der Fig. 2 graphisch wiedergegeben.

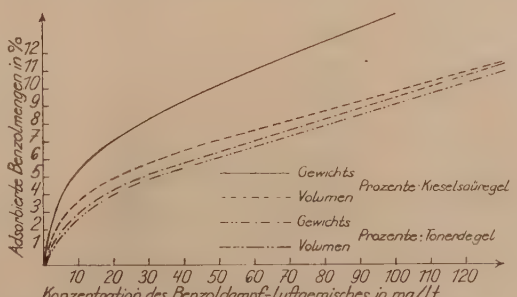


Fig. 2. Benzolbeladungskurven von Kieselsäuregel und Tonerdegel.

Tabelle VI: Kieselsäuregel, Anfangsbeladung des Gels 0,7176 g Benzol.

Luftmenge in Liter	Festgehaltene Benzolmenge g	Gew. Proz.	Vol.-Proz.	Ausgetriebene Benzolmenge g	Festgehaltene Benzolmenge, bezogen auf Anfangsladung in Proz.	Ausgetriebene
0	0,7176	4,92	3,44	—	100,00	—
20	0,6100	4,17	2,92	0,1076	85,00	15,00
40	0,5210	3,50	2,49	0,1966	72,66	27,34
60	0,4568	3,13	2,19	0,2608	65,23	34,77
100	0,3856	2,64	1,85	0,3320	53,75	46,25
140	0,3624	2,48	1,73	0,3552	50,50	49,50
180	0,3510	2,41	1,68	0,3666	48,90	51,10
260	0,3428	2,35	1,64	0,3748	47,78	52,22
340	0,3406	2,33	1,628	0,3770	47,34	52,53
420	0,3398	2,328	1,626	0,3778	47,34	52,66
500	0,3398	2,328	1,626	0,3778	47,34	52,66
Tabelle VII: Anfangsbeladung 0,9674 g Benzol.						
0	0,9674	6,63	4,62	—	100,00	—
20	0,7238	4,96	3,46	0,2436	74,80	25,20
40	0,5646	3,87	2,70	0,4028	58,35	41,65
60	0,4748	3,25	2,27	0,4926	49,10	50,90
100	0,4006	2,74	1,91	0,5668	41,33	58,67
140	0,3694	2,53	1,77	0,5980	38,20	61,80
180	0,3522	2,41	1,68	0,6152	36,40	63,60
260	0,3420	2,34	1,63	0,6254	35,32	64,68
340	0,3414	2,34	1,634	0,6260	35,30	64,70
420	0,3402	2,33	1,630	0,6272	35,20	64,80
500	0,3398	2,32	1,626	0,6276	35,18	64,82
680	0,3398	2,33	1,626	0,7276	35,18	64,82
Tabelle VIII: Anfangsbeladung 1,2446 g Benzol.						
0	1,2446	8,53	5,95	—	100,00	—
20	0,8420	5,77	4,03	0,4026	67,68	32,32
40	0,6160	4,22	2,95	0,6286	49,48	50,52
60	0,4928	3,37	2,36	0,7518	39,60	60,40
100	0,3906	2,67	1,87	0,8540	31,37	68,63
140	0,3690	2,52	1,76	0,8756	29,66	70,34
180	0,3466	2,37	1,66	0,8980	27,85	72,15
260	0,3426	2,34	1,63	0,9020	27,50	72,50
340	0,3406	2,33	1,630	0,9040	27,34	72,66
420	0,3396	2,33	1,627	0,9050	27,30	72,70
500	0,3396	2,33	1,627	0,9050	27,30	72,70
Tabelle IX: Anfangsbeladung 1,6860 g Benzol.						
0	1,6860	11,54	8,06	—	100,00	—
20	1,0612	7,27	5,07	0,6248	62,90	37,10
40	0,7346	5,03	3,51	0,9514	43,60	56,40
60	0,5550	3,80	2,65	1,1310	32,95	67,05
100	0,4476	3,06	2,14	1,2384	26,53	73,47
140	0,4036	2,74	1,91	1,2824	23,73	76,27
180	0,3806	2,60	1,822	1,3054	22,60	77,40
260	0,3648	2,50	1,755	1,3214	21,68	78,32
340	0,3510	2,40	1,68	1,3350	20,85	79,15
420	0,3406	2,33	1,630	1,3354	20,25	79,75
500	0,3398	2,33	1,627	1,3362	20,15	79,85
580	0,3396	2,33	1,627	1,3364	20,15	79,85
Tabelle X: Anfangsbeladung 2,4210 g Benzol.						
0	2,4210	16,59	11,59	—	100,00	—
20	1,2808	8,77	6,13	1,1402	52,85	47,15
40	0,7906	5,41	3,78	1,6304	32,66	67,34
60	0,5870	4,02	2,81	1,8340	24,27	75,73
100	0,4556	3,12	2,18	1,9654	18,81	81,19
140	0,3986	2,73	1,90	2,0224	16,45	83,55
180	0,3690	2,53	1,76	2,0520	15,24	84,76
260	0,3540	2,42	1,69	2,0670	14,63	85,37
340	0,3432	2,35	1,64	2,0778	14,16	85,94
420	0,3406	2,33	1,631	2,0804	14,06	85,94
500	0,3396	2,33	1,626	2,0814	14,03	85,97

Tabelle XI: Tonerdegel, Anfangsbeladung des Gels 0,4694 g Benzol.

Luftmenge in Liter	Festgehaltene Benzolmenge g	Gew. Proz.	Vol.-Proz.	Ausgetriebene Benzolmenge g	Festgehaltene Benzolmenge, bezogen auf Anfangsbeladung in Proz.	Ausgetriebene
0	0,4694	2,63	2,47	—	100,00	—
20	0,3502	1,96	1,92	0,1192	74,65	25,35
40	0,2816	1,57	1,54	0,1878	59,96	40,04
60	0,2400	1,35	1,32	0,2274	51,56	48,44
100	0,1814	1,01	0,99	0,2880	38,65	61,35
140	0,1522	0,85	0,83	0,3172	32,43	67,57
180	0,1332	0,74	0,73	0,3362	28,38	71,62
260	0,1152	0,64	0,63	0,3542	24,55	77,45
340	0,1026	0,57	0,56	0,3668	21,85	78,15
420	0,1002	0,56	0,55	0,3692	21,36	78,64
500	0,1000	0,56	0,54	0,3694	21,30	78,70

Tabelle XII: Anfangsbeladung 0,6618 g Benzol.

0	0,6618	3,71	3,63	—	100,00	—
20	0,4544	2,54	2,49	0,2074	68,72	31,28
40	0,3266	1,83	1,79	0,3452	49,40	50,60
60	0,2606	1,46	1,43	0,4012	39,35	60,65
100	0,1952	1,09	1,07	0,4666	29,50	70,50
140	0,1656	0,92	0,90	0,4962	25,02	74,98
180	0,1476	0,82	0,80	0,5142	22,30	77,70
260	0,1324	0,74	0,72	0,5294	20,00	80,00
340	0,1182	0,66	0,64	0,5436	17,86	82,14
420	0,1094	0,61	0,60	0,5524	16,54	83,46
500	0,1020	0,57	0,55	0,5598	15,41	84,59
580	0,1016	0,56	0,55	0,5602	15,35	84,65

Tabelle XIII: Anfangsbeladung 0,9434 g Benzol.

0	0,9434	5,28	5,10	—	100,00	—
20	0,5290	2,96	2,97	0,4144	56,10	43,90
40	0,3542	1,98	1,94	0,5892	37,55	62,45
60	0,2708	1,57	1,54	0,6726	29,75	70,25
100	0,2052	1,14	1,12	0,7382	21,73	78,27
140	0,1752	0,98	0,96	0,7682	18,58	81,42
180	0,1576	0,88	0,86	0,7858	16,70	83,30
340	0,1388	0,78	0,76	0,8046	14,73	85,27
260	0,1216	0,68	0,66	0,8218	12,89	87,11
420	0,1100	0,61	0,60	0,8334	11,67	88,33
500	0,1028	0,57	0,56	0,8406	10,90	89,10
580	0,1008	0,56	0,55	0,8426	10,69	89,31

Tabelle XIV: Anfangsbeladung 1,3048 g Benzol.

0	1,3048	7,31	7,17	—	100,00	—
20	0,5600	3,14	3,07	0,7448	42,90	57,10
40	0,3508	1,96	1,92	0,9540	26,90	73,10
60	0,2640	1,48	1,44	1,0408	20,25	79,75
100	0,2028	1,13	1,11	1,1020	15,55	84,45
140	0,1678	0,94	0,92	1,1370	12,86	87,14
180	0,1556	0,87	0,85	1,1492	11,92	88,08
260	0,1348	0,75	0,74	1,1700	10,33	89,67
340	0,1104	0,66	0,65	1,1864	9,08	90,92
420	0,1088	0,60	0,59	1,1960	8,34	91,66
500	0,1016	0,56	0,55	1,2032	7,79	92,21
580	0,1006	0,56	0,55	1,2042	7,71	92,29

Tabelle XV: Anfangsbeladung 2,0002 g Benzol.

0	2,0002	11,21	10,98	—	100,00	—
20	0,6690	3,75	3,67	1,3312	33,47	66,53
40	0,3538	1,98	1,94	1,6464	17,70	82,30
60	0,2708	1,51	1,48	1,7294	13,54	86,46
100	0,1988	1,11	1,09	1,8014	9,94	90,06
140	0,1658	0,92	0,91	1,8344	8,28	91,72
180	0,1532	0,85	0,84	1,8470	7,66	92,34
260	0,1338	0,75	0,73	1,8664	6,79	93,21
340	0,1178	0,66	0,64	1,8824	5,89	94,11
420	0,1090	0,60	0,59	1,8912	5,45	94,55
500	0,1014	0,56	0,55	1,8988	5,07	94,93
580	0,1002	0,56	0,55	1,9000	5,01	94,99

Zur Ermittlung der von den Gelen beim Austreiben mit Luft jeweils zurückgehaltenen Dampfmengen wurde der Strömungsmesser 7 und die Sättigungsapparatur ausgeschaltet und die im Strömungsmesser 6 gemessene wasserdampffreie Luft mit einer Geschwindigkeit von 1 Liter/Minute durch die auf 20° gehaltene Gelschicht geleitet. Die nach verschiedenen Luftmengen von den Gelen noch festgehaltenen Dampfmengen sind den Tabellen VI bis XV zu entnehmen.

Die in den vorstehenden Tabellen VI bis X mitgeteilten Werte sind in den Fig. 3 und 4 graphisch ausgewertet, und zwar zeigt Fig. 3 die bei Austreibung mit Luft vom Kieselsäuregel zurückgehaltene Benzolmenge in Abhängigkeit von der Anfangsbeladung des Gels, während die Fig. 4 die festgehaltene Benzolmenge in Abhängigkeit von der Menge Austreibluft darstellt.

Ein Studium dieser Tabellen und der Fig. 4 läßt erkennen, daß die früher bei Aktivkohle festgestellte Gesetzmäßigkeit auch für Kieselsäuregel volle Gültigkeit besitzt: Je höher die Anfangsbeladung des Kieselsäuregels ist, um so steiler verläuft der senkrechte Ast der Festhaltungskurve; von einem bestimmten Punkt ab fallen aber die horizontal verlaufenden Äste der Festhaltungskurve zusammen. In diesem Teil der Kurve ist die noch zurückgehaltene Benzolmenge von der Anfangsbeladung des Kieselsäuregels unabhängig.

Wie die Tabellen XI bis XV erkennen lassen, konnte diese Gesetzmäßigkeit auch für Tonerdegel festgestellt werden.

Die in den Tabellen XI bis XV mitgeteilten

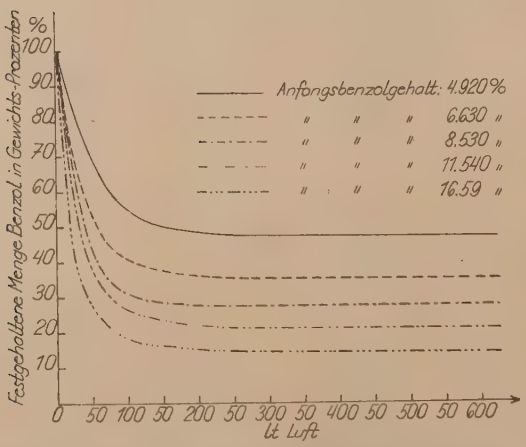


Fig. 3. Zurückgehaltene Benzolmenge in Abhängigkeit von der Anfangsbeladung des Kieselsäuregels.

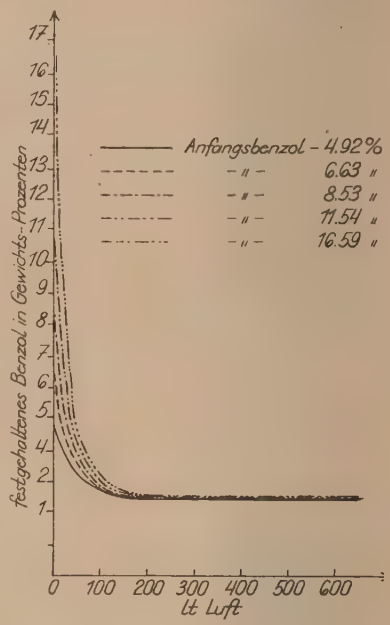


Fig. 4. Benzol-Festhaltungskurve von Kieselsäuregel

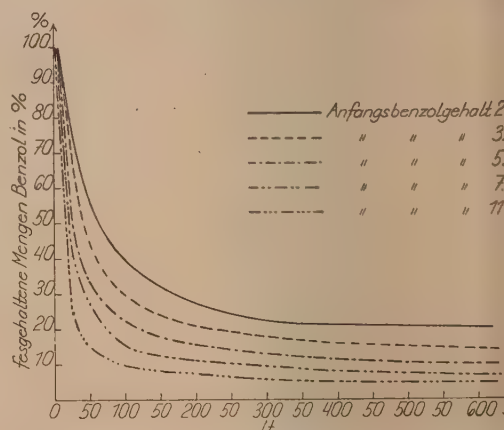


Fig. 5. Zurückgehaltene Benzolmenge in Abhängigkeit von der Anfangsbeladung des Tonerdegels.

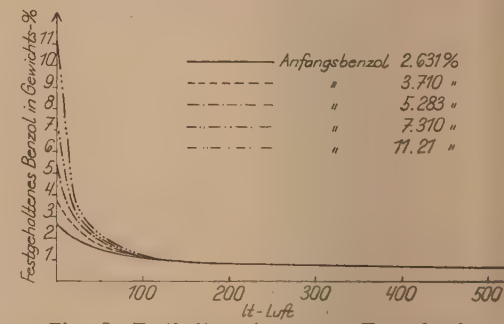


Fig. 6. Festhaltungskurve von Tonerdegel.

ahlen und die in Fig. 5 und 6 dargestellten Festaltungskurven lassen erkennen, daß auch beim onerdegel die beim Austreiben mit Luft festehaltene Dampfmenge, von einem bestimmten ampfgehalt ab, von der Anfangsbeladung des onerdegels unabhängig ist.

usammenfassung.

1. Es werden die Benzolbeladungskurven ines Kieselsäure- und Tonerdegels bestimmt und ie Abhängigkeit der beim Austreiben mit Luft von den dampfbeladenen Gelen zurückgehaltenen Dampfmengen untersucht.

2. In Übereinstimmung mit der bei Aktivkohle früher beobachteten Gesetzmäßigkeit wurde festgestellt, daß die beim Überleiten von Luft festgehaltene Dampfmenge sowohl beim Kieselsäuregel als auch beim Tonerdegel nur zu Beginn der Austreibung von der Anfangsbeladung abhängig ist; von einem bestimmten Restdampfgehalt ab ist die festgehaltene Dampfmenge jedoch von der Anfangsbeladung unabhängig.

Über den mizellaren Aufbau und die Deformationsvorgänge bei Faserstoffen, V.[1])

Theorie der Netzstrukturen.

Von O. Kratky.

(Eingegangen am 13. Mai 1938.)

(Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.)

Die große wissenschaftliche und letzten Endes auch technische Bedeutung, welche einer Erforschung der Mizellarstruktur der Faserstoffe zukommt, macht ein eingehendes Studium wünschenswert. An experimentellem Material auf dem Gebiete der damit unmittelbar zusammenhängenden mechanischen Eigenschaften dieser Substanzen fehlt es wahrlich nicht; so wurden, von technischen Problemstellungen ausgehend, namentlich an Zellulose sehr zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Trotzdem sind wir aber weit davon entfernt, über ein festgefügtes Wissensgebäude zu verfügen, in welches sich alle diese Untersuchungen einreihen ließen. Die besondere Schwierigkeit der Materie bringt es sogar mit sich, daß die verschiedenen Ergebnisse wegen ihrer nicht identischen Voraussetzungen (Beschaffenheit und Vorbehandlung des Ausgangsmaterials, subtile Feinheiten in den Versuchsbedingungen usw.) häufig nicht miteinander vergleichbar sind, also nicht gemeinsam in einer in unmittelbarer Anlehnung an das Experiment geführten umfassenden Diskussion verwertet werden können. Bei dieser Sachlage schien es zweckmäßig, auf den bisher gesicherten allgemeinen Erkenntnissen phänomenologischer Natur aufbauend, eine theoretische Grundlage zu entwickeln und so einen Rahmen zu geben, der einerseits bestimmte neue Experimente vorschreibt, anderseits aber auch für möglichst viele bereits vorliegende experimentelle Einzelergebnisse Platz bieten soll.

Im Sinne solcher Erwägungen wurden in den Mittelpunkt der Betrachtungen die Vorgänge bei der Deformation von Zellulose- und Zelluloseesterfilmen gestellt. Es handelt sich hier um eine dynamische Untersuchungsmethode, indem das Objekt durch die Deformation eine große Reihe von Zuständen durchläuft. So konnte man hoffen, die Wirkungen der mizellaren Struktur besser zu erkennen, als bei der statischen Untersuchung eines nicht zu verändernden Objektes. Die dabei häufig angewandte Maßnahme der Quellung stellt ein wichtiges Reagens auf die Größe der zwischenmizellaren Kräfte dar und gestattet, aus der Variation des Verhaltens in Abhängigkeit vom Quellungsmittel und Quellungsgrad wichtige Schlüsse zu ziehen.

In dem Bestreben eine quantitative Behandlung anzubahnen wurde versucht, anschauliche Modellvorstellungen einzuführen. Dabei ergab sich, daß für zwei Grenzfälle ein solches Vorgehen möglich ist.

Der erste Grenzfall, der im Quellungsmittel „quasi freischwebenden" Mizellen ist in solchen Fällen realisierbar, wo die Nebenvalenzkräfte zwischen den Hauptvalenzketten infolge der eingebauten Estergruppen so gering sind, daß durch Eindringen des Quellungsmittels das mizellare Gefüge weitgehend zerlegt wird. Eine Theorie über die Orientierungsvorgänge bei der Deformation[2]) konnte experimentell befriedigend verifiziert werden[3]).

Der zweite Grenzfall, der miteinander netz-

[1]) I. bis IV. Mitt.: O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933); **68**, 347 (1934); **70**, 14 (1935); F. Breuer, O. Kratky und G. Saito, Kolloid-Z. **80**, 139 (1937).

[2]) I. Mitteilung.

[3]) III. und IV. Mitteilung.

artig verhängten Mizellen liegt dagegen vor allem bei Hydratzellulose vor, wo durch Quellung in Wasser eine solche Sprengung nicht erfolgt, sondern eine Verhängung der Mizellen erhalten bleibt.

Derartige Vorstellungen gehen schon auf Naegeli[4]) zurück. Sie wurden in neuerer Zeit von Bungenberg de Jong[5]), Gerngross, Herrmann und Abitz[6]), Wo. Ostwald[7]) u. a. diskutiert[8]). Die auf eine quantitative Behandlung abzielenden Überlegungen des Verfassers fanden in vorläufigen Versuchen eine befriedigende Bestätigung[9]), so daß eine theoretische und experimentelle Weiterführung durchaus hoffnungsvoll scheint.

In allerletzter Zeit haben nun P. H. Hermans und A. J. de Leeuw[10]) in sehr interessanten und eingehenden Arbeiten wichtige Beiträge geliefert und vor allem durch Herstellung von hochgequollenen Hydratzellulosefäden ein Material gewonnen, welches sich für Deformationsversuche besonders gut eignet. Die dadurch erweiterte Prüfungsmöglichkeit spezieller Modellvorstellung erhöht die Berechtigung einer ausführlichen Theorie der Netzstrukturen, wie eine solche im folgenden gegeben wird.

A. Der Zusammenhang zwischen intermolekularen Kräften, Quellbarkeit und deformatorischem Verhalten.

In der Frage dieser Beziehungen ergab sich in den Untersuchungen von Hermans und de Leeuw scheinbar ein gewisser Gegensatz zu den vom Verfasser vertretenen Auffassungen. Wenn im folgenden auf diese Dinge etwas näher eingegangen wird, so geschieht dies vor allem in der Absicht, eine notwendig erscheinende begrifflich Präzisierung herbeizuführen. Wie sich zeige wird, fallen damit alle Widersprüche weg un wird somit die Anwendbarkeit der Deformations theorien klar umrissen.

Wie oben angedeutet wurde, zeigen di Experimente, daß die Natur der zwischenmole kularen Kräfte für das Verhalten maßgebend ist „Zur Realisierung des ersten Grenzfalles der fre schwebenden Mizellen eignen sich besonders gu Ester mit großen Seitenketten, welche die An ziehungskräfte zwischen den Hauptvalenzkette weitgehend vermindern. Als solcher wurde da Zelluloseamyloxalat verwendet“ (IV. Mitt. S. 140 oder „in Azetylzellulose sind die Nebenvalenz kräfte zwischen den Hauptvalenzketten nicht i dem Maße wirksam wie in Zellulose selbst anderseits aber noch nicht so weitgehend ab geschirmt wie z. B. in Zelluloseamyloxalat. Es is daher durchaus verständlich, wenn Filme diese Substanz in ihrem Verhalten zwischen den be schriebenen Grenzfällen stehen“ (IV. Mitt. S. 144

Anderseits wurde vom Verfasser das deforma torische Verhalten in seiner Abhängigkeit vor Quellungsgrad betrachtet.

„... für zwei Grenzfälle auf Grundlage an schaulicher Modellvorstellungen eine rechneri sche Erfassung möglich wird. Es ist dies einer seits der Zustand genügend weitgehender Que lung, wo man so rechnen kann, als wären di Mizellen freischwebend im Quellungsmittel ein gebettet und anderseits eine genügend schwach Quellung, wo der Film in erster Näherung netz artiges Verhalten zeigt.“

Eine solche Auffassung, zusammen mit de weiter oben gebrachten Zitaten würde also be deuten, daß die für das deformatorische Verhalte maßgebende Größe der Nebenvalenzkräfte zu gleich auch das Maß der Quellbarkeit beding Bei den von uns untersuchten Objekten ist die auch durchaus der Fall, nicht jedoch scheint da zunächst für die von Hermans hergestellten un untersuchten Fäden zu gelten. Diese enthalten übe 80 Volumprozent Wasser und nur den Rest a Zellulose, sind im Sinne der üblichen Termino logie demnach 400—500 Proz. „gequollen“ Dennoch zeigen diese Fäden, wie Hermans un de Leeuw zeigen konnten, ebenfalls netzartige Verhalten. Es ist also, so schließen sie, nur di Natur der Nebenvalenzen für das deformatorisch Verhalten entscheidend (in Übereinstimmung mi dem Verfasser), nicht jedoch der Quellungsgra (im Gegensatz zu diesem).

Bei der Beurteilung dieses Sachverhaltes ha man nun zu bedenken, daß zwischen der Quel

[4]) Naegeli, Theorie der Gärung (1879).

[5]) Bungenberg de Jong, Z. physik. Chem., Cohen-Festband 205 (1927).

[6]) Gerngross, Herrmann und Abitz, Biochem. Z. **228**, 409 (1930).

[7]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **40**, 58 (1926); **46**, 248 (1928).

[8]) In diesem Zusammenhang ist auch die wichtige großangelegte Arbeitenfolge von E. Manegold, über Kapillarsysteme (in den Bänden der Kolloid-Z.) zu nennen, wiewohl eine unmittelbare Verknüpfung mit den hier zu behandelnden Problemen noch nicht erfolgen konnte. Wenn man aber bedenkt, daß die vorliegende Arbeitsrichtung ihr Augenmerk mehr auf den materiellen Inhalt des Objektes richtet, die Manegold'sche dagegen mehr auf die Hohlräume des Objektes, dann wird man ein schließliches Treffen und ein gegenseitiges Ergänzen der verschiedenen Wege erwarten dürfen.

[9]) III. Mitteilung.

[10]) P. H. Hermans, Kolloid-Z. **81**, 143 (1937); P. H. Hermans und A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. **81**, 300 (1937); **82**, 58 (1938).

lung etwa eines Azetylzellulosefilms in Dioxan-Wassergemischen und eines Hydratzellulosegels in Wasser ein grundsätzlicher Unterschied besteht. Der Azetylzellulosefilm kann beliebig oft gequollen und entquollen werden, praktisch unter völliger Reversibilität und der jeweils erreichte Quellungsgrad darf als Ausdruck für das Wechselspiel zwischen den Assoziationstendenzen der Hauptvalenzketten und der Solvatationstendenz des verwendeten Lösungsmittelgemisches angesehen werden. Das gequollene Hydratzellulosegel besitzt jedoch, durchaus im Gegensatz dazu, nur dann seinen hohen Quellungsgrad von etwa 500 Proz., wenn man es aus noch stärker gequollenem Xanthogenat herstellt, also den Mizellen gar nicht erst Gelegenheit gibt, sich genügend an vielen Stellen zu berühren. Trocknet man aber das Gel und ermöglicht daher die Bildung solcher Berührungsstellen, so beträgt die Quellbarkeit nur mehr 100 Proz. Durch weitere Behandlung kann sie schließlich auf den geringen Quellungsbetrag der gewöhnlichen käuflichen Hydratzellulosefilme und -fäden herabgedrückt werden. Jetzt erst sind die Mizellen wirklich an vielen Stellen miteinander in Berührung gekommen und die Konkurrenz zwischen zusammenhaltenden Nebenvalenzkräften und sprengenden Solvatationskräften fällt nun sehr zu ungunsten der letzteren aus. Das ist der tiefere Sinn unserer Auffassung, daß der „Quellungsgrad" mit wachsender Größe der Nebenvalenzen abnimmt.

Diesen qualitativen Unterschied zwischen dem „Quellungsgrad" eines Kunstseidenfadens oder Hydratzellulosefilms einerseits und dem der Hermans'schen Fäden anderseits erkennt man auch daran, daß die letzteren die Tendenz zeigen, im Laufe der Zeit in einen dichteren Zustand überzugehen (Synärese), während die beobachtete geringe Quellung der Hydratzellulosefilme eine „Gleichgewichtsquellung" darstellt.

Wenn es wohl auch üblich ist, den Wassergehalt eines Hydratzellulosegels als „Quellungsgrad" zu bezeichnen, und wenn in diesem Sinne Hermans von 500 Proz. gequollenen Hydratzellulosefäden spricht, so ist es doch nützlich besonders zu vermerken, daß man mit einer solchen Bezeichnung in diesem Falle nicht die Vorstellung des Aufquellens verbinden darf. Vielmehr handelt es sich um einen Zwischenzustand der Entquellung.

Zusammenfassend können wir also feststellen, daß die postulierte Parallelität zwischen Zunahme der Nebenvalenzkräfte und Abnahme der Quellbarkeit stets gilt, wenn wir uns auf jene Gleichgewichtsquellung beziehen, wie sie bei vorher getrockneten und genügend gealterten Systemen beobachtet werden kann. Es ist aber zu betonen, daß die Zellulose nach vorhergehender Auflösung durch teilweise Entquellung in einen Zustand sehr hohen Wassergehaltes gebracht werden kann, in welchem sie ebenfalls schon netzartiges Verhalten zeigt. Hier liegt aber kein Gleichgewichtszustand zwischen dem van der Waalsschen Zusammenhalt der Hauptvalenzketten und der Solvatationstendenz vor, wenn auch die Veränderung solcher Systeme nur sehr langsam erfolgt.

Der Zusammenhang zwischen Nebenvalenzkräften, Quellbarkeit und deformatorischem Verhalten kann besonders schön studiert werden, indem man die Nebenvalenzkräfte konstant hält und die Solvatationstendenz verändert. Dazu wird ein und dieselbe Substanz — z. B. Azetylzellulose — mit verschiedenen Quellungsmittelgemischen behandelt — z. B. Dioxan—Wasser-Gemischen — und da zeigt sich dann: 1. der erreichte Quellungsgrad geht der Solvatationstendenz parallel, 2. der eingangs postulierte Zusammenhang zwischen diesem und dem deformatorischen Verhalten gilt dann ganz uneingeschränkt, denn es liegt weitgehend eine Gleichgewichtsquellung vor. So konnte gerade in der IV. Mitteilung gezeigt werden, daß Azetylzellulose in niederprozentigem Dioxan weniger quillt und sich bei der Deformation dementsprechend mehr netzartig verhält, in hochprozentigem Dioxan dagegen stärker quillt und sich im Verhalten mehr und mehr einem System von freien Einzelteilchen nähert.

Es folgen nun einige allgemeine Betrachtungen über Netze, an welche sich dann spezielle Versuche einer quantitativen Beschreibung der Deformationsvorgänge anschließen.

B. Die modellmäßigen Voraussetzungen einer Deformationstheorie.

Als Grundelement des Netzes betrachten wir die mehr oder weniger starre und kristallgittermäßig gebaute Mizelle. Im Sinne der von Astbury, Frey-Wyssling, Gerngross, Herrmann u. a. vertretenen Theorie der „durchgehenden Hauptvalenzketten"[11]) sind diese Mizellen durch gemeinsame Hauptvalenzketten untereinander verhängt, wie dies Fig. 1 andeutet. In diese Verbindungsteile verlegen wir nun, übereinstimmend mit den speziell von Hermans

[11]) Zusammenfassende Darstellung und Literaturangaben bei O. Kratky und H. Mark, Z. physik. Chem., Abt. B **36**, 129 (1937).

und de Leeuw[12]) beigebrachten Verfeinerungen des Modells eine mehr oder weniger große Flexibilität. In Fig. 1 sind einige solche scharnierartigen Verbindungsteile im Mizellargefüge umrahmt[13]). In den folgenden Darstellungen soll nun ein kristallisierter Bereich einfach durch einen Strich und die scharnierartige Verknüpfung durch einen Kreis oder eine Ellipse angedeutet werden. Die Fig. 2, welche dies ersichtlich macht, entspricht weitgehend der vom Verfasser angenommenen „Ordnung in kleinen Bereichen"[14]), wonach benachbarte Mizellen annähernd parallel liegen und die in jedem makroskopischen Teil eines ungedehnten Films festgestellte Lagenmannigfaltigkeit nur durch Addition der gegenseitigen kleinen Verwerfungen zustandekommt. In Wahrheit können die gegenseitigen Verwerfungen sogar noch viel kleiner als in der Zeichnung sein.

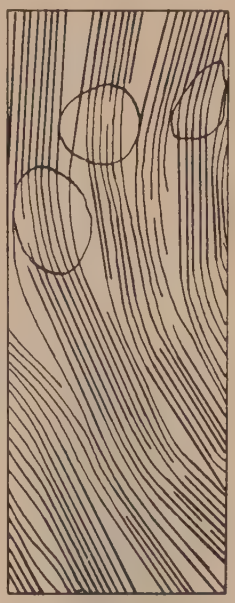


Fig. 1. Schema der mizellaren Struktur von Zellulose. Einige Verbindungsteile der Mizellen sind umrahmt.

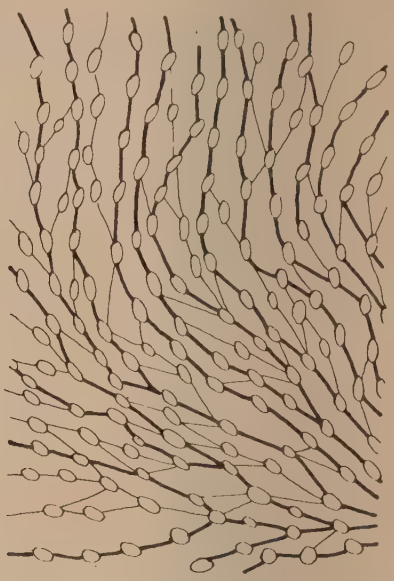


Fig. 2. Schema der mizellaren Struktur. Die Mizelle sind durch Striche, die Verbindungsteile durch Ellipse angedeutet. Durchgehende Ketten von Mizellen stark ausgezogen, querverbindende Mizellen schwach aus gezogen.

Wir können nun aus jedem solchen Netz Ketten von hintereinanderliegenden Mizellen, d. i. kristallisierten Bereichen, herausgreifen, wie solche in Fig. 2 durch starke Zeichnung kenntlich gemacht sind. Es läßt sich dann jedes Netz im wesentlichen als aus „durchgehenden Ketten" mit „Querverbindungen" (schwach gezeichnet) aufgebaut denken, wobei natürlich die Art der Zerlegung in solche Ketten vieldeutig ist. Wir können sie uns so vorgenommen denken, daß die Verbindung von Kettenanfang und Kettenende etwa der Richtung entspricht, in welcher gedehnt werden soll. Besonders zu bemerken ist noch, daß die Annahme von Verzweigungen, und zwa sowohl in den Querverbindungen, als auch in de durchgehenden Ketten notwendig sein kann.

Bei der gedanklichen Konstruktion vo Netzen kann man daher umgekehrt stets so vor gehen, daß man in der Dehnungsrichtung Kette verlaufend annimmt, und nachträglich die Quer verbindungen einbaut. Die Charakterisierung eines Netzes hat dann offenbar in zweierlei Hin sicht zu geschehen. Erstens bezüglich der Einzel ketten, und zweitens bezüglich der Querverbin dungen.

Von der unendlich langen Einzelkette wir man zunächst verlangen müssen, daß sie in sich bereits alle jene Mizellrichtungen enthält, welch in dem vorliegenden Objekt vorkommen. In Fall einer Ringfaserstruktur müssen also in de Kette bereits alle in der Filmebene liegende Richtungen gleich häufig vertreten sein. Di Kette ist dann, was die Mannigfaltigkeit der Mizell richtungen betrifft, bereits der Repräsentant de ganzes Netzes. Die Frage, ob in einer Kette di verschiedenen in Betracht kommenden Mizell richtungen in rein statistischer Weise aufeinander folgen, wie dies etwa der Fig. 3a entsprechen würde, oder ob zusätzliche Bedingungen für die Art der Aufeinanderfolge bestehen, wurde bereits mi

[12]) P. H. Hermans und A. J. de Leeuw, loc. cit.

[13]) Gemäß einem Nomenklaturvorschlag von A. Frey-Wyssling, Protoplasma **25**, 261 (1936) wollen wir die kristallisierten, in Fig. 1 stark ausgezogenen Bereiche als „Mizellen" bezeichnen, ohne Rücksicht darauf, daß sich die meisten an ihrem Aufbau beteiligten Hauptvalenzketten über mehr als einen solchen Bereich erstrecken.

[14]) II. Mitteilung. Auch P. H. Hermans kommt neuerdings (Kolloid-Z. **83**, 71, 1938) zu einer Bestätigung dieser Auffassung.

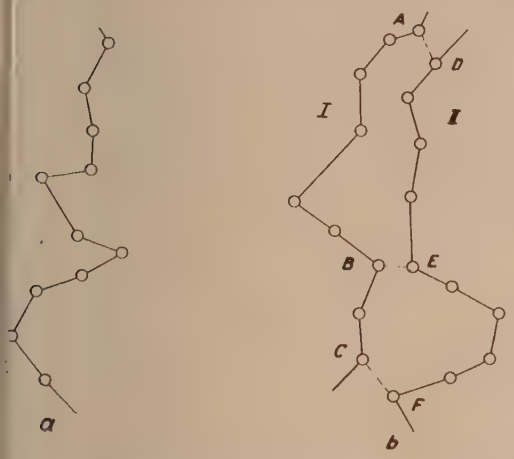


Fig. 3. a) Kette von Mizellen, deren Richtungen in rein statistischer Weise aufeinanderfolgen. b) Ausschnitt aus einem Netz solcher Ketten. Die querverbindenden Mizellen sind gestrichelt gezeichnet.

der Annahme einer „Ordnung in kleinen Bereichen" beantwortet, wonach aufeinanderfolgende Mizellen nur kleine Winkel miteinander einschließen können.

Eine Bedingung haben wir noch bei der Art und Weise der Zerlegung bzw. Synthese eines Netzes hinzuzufügen. Die einzelne Kette soll nämlich derart beschaffen sein, daß beim Fortschreiten von einem Ende zum anderen höchstens Winkel bis 90° (Fig. 4a), nicht jedoch größere Winkel (Fig. 4b) mit der Verbindungsrichtung dieser Enden durchlaufen werden.

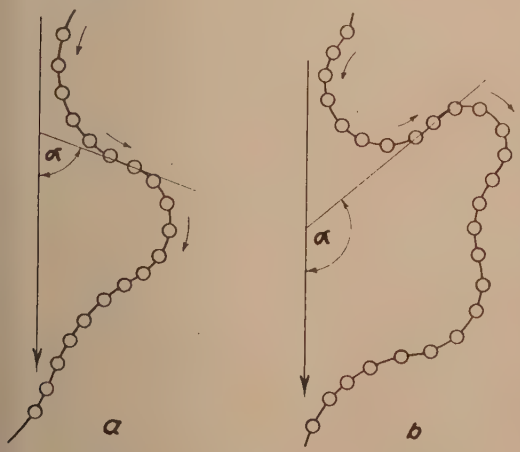


Fig. 4. Ketten von Mizellen, bei Annahme einer „Ordnung in kleinen Bereichen". a) Durchgehender Typus, b) rückläufiger Typus.

Nachdem wir uns nun einige Klarheit über die Geometrie einer „Einzelkette"[15]) verschafft haben, ist die Art der Verknüpfung zwischen diesen Ketten zu besprechen. Stellt man sich die Aufgabe, ein Netz aus solchen Ketten synthetisch herzustellen, so wird man sofort auf die Frage geführt, wieviel Querverbindungen zwischen den Ketten anzunehmen sind. Man kann wenig Verknüpfungen einführen, also „lockere" Netze bauen oder man führt zahlreiche Verknüpfungen ein und gelangt so zu „dichten" Netzen. Fig. 5a und b stellt Querschnitte aus Netzen beider Typen einander gegenüber. Experimentelle Erfahrungen über die Dehnbarkeit von Hydratzellulosefilmen legen die Vermutung nahe, daß es tatsächlich Netze recht verschiedener Verknüpfungsdichte gibt und es ist daher sinnvoll, wenn wir zunächst zwei Extremfälle, das ideal lockere und das ideal dichte Netz diskutieren[16]).

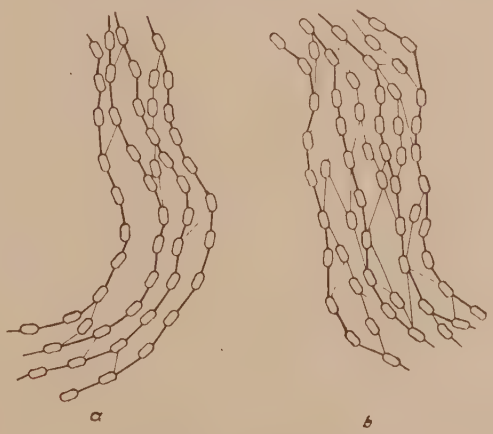


Fig. 5. a) Ausschnitt eines lockeren Netzes, b) Ausschnitt eines dichten Netzes.

Das ideal lockere Netz hat so wenig Verknüpfungen, daß sich bei der Dehnung jede einzelne Kette so verhält, als wäre sie allein vorhanden. Es macht Schwierigkeiten auch rein theoretisch ein Netz aufzuzeichnen, welches ideal locker wäre. Doch erkennt man leicht, daß durch Wegnehmen von Querverbindungen in einem zunächst irgendwie gezeichneten Netz eine Annäherung an den gewünschten Grenzfall eintritt, indem mit dem Wegfall jeder Querverbindung Hemmnisse in der Dehnung einer heraus-

[15]) Eine solche Einzelkette von Mizellen ist nicht zu verwechseln mit einer einzelnen Hauptvalenzkette.

[16]) Besonders hervorgehoben sei noch, daß diese beiden Extremen nicht zu verwechseln sind mit den Grundtypen im Aufbau der gequollenen Filme — quasi freischwebende Mizellen und Netze — sondern verschiedene Arten des zweiten Typus darstellen.

gegriffenen Kette verschwinden. Es scheint daher durchaus sinnvoll, das ideal lockere Netz als gedanklichen Grenzfall weiter beizubehalten.

In welcher Weise sich die Querverbindungen auf die Dehnbarkeit auswirken, soll an Hand der Fig. 6 diskutiert werden. Denken wir uns die Verbindung BE im gezeichneten Bild herausgenommen, so kann dieser Ausschnitt des Netzes noch recht weitgehend gestreckt werden, weil CA etwa die gleiche Länge wie DF hat. Fügen wir aber nun die Verbindung BE hinzu, dann wird das zwischen A und B befindliche Stück der Kette II ohne Zerreißen der Kette I bzw. eine der Querverbindungen nie gestreckt werden können, denn das Stück BEDA ist kürzer als das Stück BA der Kette II. Analoges ist für den unteren Teil der Figur zu sagen, nur vertauschen dort die Ketten I und II ihre Rollen. Wir sehen also, daß durch Hinzufügen von Querverbindungen aus dem idealen lockeren ein reales „blockiertes" Netz entsteht, in welchem nicht mehr alle Einzelteile voll ausstreckbar sind und das daher eine verringerte Dehnbarkeit zeigt. Die Blockierung kann so weit gehen, daß schließlich eine Drehung der Ketten in den „Scharnieren" völlig unmöglich wird, und wir sind beim zweiten Grenzfalle, dem ideal dichten Netz, angelangt. Wie aus der Röntgenuntersuchung von maximal gedehnten Hydratzellulosefilmen und -fäden hervorgeht, liegen alle realen Objekte zwischen diesen beiden Extremen. Niemals gelingt es, Hydratzellulose so zu dehnen, daß eine ideale Faserstruktur entsteht; dies sollte aber bei einem ideal lockeren Netz möglich sein. Anderseits gibt es aber auch keine ideal dichten Netze, denn eine gewisse plastische Dehnbarkeit ist stets vorhanden.

Fig. 6. Zum Einfluß der Querverbindungen auf die Dehnbarkeit eines Netzes.

Wir wollen uns hier mit diesen formalen Betrachtungen begnügen, ohne die Frage näher zu diskutieren, wie denn solche Netze verschiedenen Dichtigkeitsgrades zustandekommen. Es kann diesbezüglich auf die Untersuchungen von Hermans und de Leeuw[17]) verwiesen werden, welche zeigen, daß mit zunehmender Dehnung von Hydratzellulosefäden eine Abnahme der reversiblen Quellung infolge zunehmender Zah der Vernetzungsstellen eintritt. Ferner sei e wähnt, daß man sehr dehnbare Hydratzellulos filme erhält, wenn man sie durch Verseifen vo Estern mit großen Estergruppen herstellt. Dab gehen die dickeren Mizellen des Esters in d wesentlich dünneren der Hydratzellulose übe kommen dabei außer „Eingriff" und es entsteh eine gelockerte Struktur mit wenig Que verbindungen[18]).

Da die Einzelkette bereits die gesamt Lagenmannigfaltigkeit des Netzes in sich enthäl können wir das Studium des Ordnungsvorgange bereits an der Dehnung einer Einzelkette ve folgen. Das vorliegende Maß der Blockierun wird sich, wie ausgeführt, in erster Linie dari äußern, daß die Dehnung noch vor der völlige Ausrichtung der Ketten zu Ende ist. Dann i ferner zu erwarten, daß die Art, wie ein bestimm ter Ordnungszustand erreicht wird, bei schwac und stark blockierten Netzen verschieden is Um dies scharf formulieren zu können, müsse wir versuchen, eine Aussage über die Drehun des einzelnen Kettengliedes zu machen. Wir b trachten hierzu die z. B. in Fig. 4a gezeichnet herausgegriffene Kette, an deren beiden Ende gezogen wird. Ist die Kette von den andere daneben laufenden Ketten im Sinne eines ide lockeren Netzes praktisch unabhängig, so wir falls die Verbindung zwischen den Ketten gliedern gleichartige Scharniere von gleicher Bau art sind, die Drehung eines Kettengliedes um s rascher erfolgen, je größer sein Winkel α mit de Dehnungsrichtung ist. Die einfachste Annahm besteht wohl darin, daß man die Geschwindig keit $-\frac{d\alpha}{dt}$ proportional der normal zum Ketten glied wirksamen Komponente der Zugkraft an nimmt, also proportional $\sin\alpha$. Wir gelangen s zum Ansatz

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k \sin\alpha. \qquad (1$$

Zu ziemlich ähnlichen Ergebnissen wird de Ansatz führen

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha, \qquad (2$$

der den Vorteil hat, einfachere Endformeln z ergeben. Er erscheint aber physikalisch wenige begründet.

Wir versuchen nun zu diskutieren, welch Veränderungen durch eine starke Verwachsun bedingt werden. Da scheint es zweckmäßig, fü zwei Voraussetzungen die Diskussion getrennt z

[17]) P. H. Hermans und A. J. de Leeuw, loc. cit.

[18]) III. Mitteilung, Schlußbemerkung.

führen, nämlich für die Annahme der Ordnung in kleinen Bereichen einerseits, und die Annahme einer statistischen Aufeinanderfolge der Mizellrichtungen anderseits.

Im ersten Falle dürfen wir wohl wieder einen Satz in Anspruch nehmen, der bei Ordnung in kleinen Bereichen schon für die Behandlung hochgequollener Systeme mit voneinander gelösten Mizellen maßgebend war und dem Sinne nach besagt: sind benachbarte „freischwebende" Mizellen weitgehend parallel, so werden sie bei der Dehnung trachten, dieselbe Bewegung zu vollführen. Sie werden sich also bei Drehung in die Dehnungsrichtung nicht gegenseitig stören, auch wenn ihr Zwischenraum verhältnismäßig klein ist. Analog stellen wir hier die folgende Überlegung an. Wir denken uns die Querverbindungen der benachbarten, weitgehend parallel verlaufenden Kettenzügen von Mizellen entfernt (Fig. 5a und b). Die Streckung jedes einzelnen Kettenzuges für sich würde nun in geometrisch gleicher Weise erfolgen, eben weil alle Kettenzüge fast die gleiche Form besitzen. Nun denken wir uns die Querverbindungen wieder eingebaut und dehnen jetzt. Zweifellos wird der Ordnungsvorgang gegenüber früher wenig modifiziert werden, denn: wenn man mit zwei Körpern parallele Bewegungen im Raum vollführt, so wird die Tatsache, daß diese Körper untereinander zusammengehängt sind, überhaupt nicht in Erscheinung treten. Es wird also zu vermuten sein, daß bei Ordnung in kleinen Bereichen trotz vorhandener Querverbindungen recht weitgehend ein den Ansätzen (1) und (2) entsprechendes Verhalten vorliegt.

Ganz anderes ist bei fehlender Ordnung in kleinen Bereichen zu erwarten. Betrachten wir Fig. 3b, wo die zwei benachbarten Ketten an mehreren Stellen zusammengehängt sind. Die Kettenabschnitte AB und BC der Kette I sind durch die Querverbindungen AD und BE mit den Kettenabschnitten DE und EF der Kette II gekoppelt. Die querverbindenden Mizellen wurden gestrichelt gezeichnet. Derart miteinander verbundene Teile zweier verschiedener durchgehender Ketten werden bei fehlender Ordnung in kleinen Bereichen im allgemeinen keinen gleichen Ordnungszustand haben, sondern wird vielmehr für gewöhnlich ein weniger geordneter Teil (AB) mit einem mehr geordneten (DE) gekoppelt sein. Bei der Dehnung wird nun der weniger geordnete im Sinne unseres Ansatzes geneigt sein, sich rascher als der bereits weitgehend geordnete zu orientieren. Dies führt dann dazu, daß der wenig geordnete in seinem Ordnungsbestreben gehemmt, der mehr geordnete beschleunigt wird, d. h. die Abhängigkeit der Geschwindigkeit $-\frac{d\alpha}{dt}$ vom Winkel α vermindert sich. Ein mathematisch ausgezeichneter Fall wäre es, wenn etwa gelten würde:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \text{konst.} \qquad (3)$$

Dieser Ansatz hat aber, zum Unterschied von (1) keine physikalische Begründung. Wollte man das Schema der Fig. 3b formelmäßig ausschöpfen, so käme man vielmehr zur Aussage, daß bei gekoppelten Kettenteilen die Verlängerung in der Dehnungsrichtung pro Zeiteinheit vom Winkel α in erster Näherung unabhängig ist, denn bei sehr kurzen Querverbindungen AD und BE verlängert sich in einer bestimmten Zeit das Stück AB um genau so viel wie das Stück DE. Als Geschwindigkeitsansatz ausgedrückt heißt dies:

$$\frac{d\cos\alpha}{dt} = \text{konst., oder: } -\sin\alpha \cdot \frac{d\alpha}{dt} = \text{konst.,}$$

$$\text{oder schließlich: } -\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k}{\sin\alpha}. \qquad (4)$$

Zum gleichen Ansatz kommt man, wenn man die Forderung stellt, daß jeweils alle Volumselemente gleich stark gedehnt werden sollen und eine Grenze der Homogenität des Ordnungsvorganges nur durch die Undehnbarkeit und Unzerreißbarkeit des einzelnen Kettengliedes gesetzt ist. Wie leicht einzusehen, ist die Forderung der Homogenität des Dehnungsvorganges in ihrer Wirkung identisch mit der sehr zahlreicher Querverbindungen, da diese eine starke Verkoppelung der einzelnen Volumselemente herbeiführen und so den gleichen Effekt ergeben. Nach diesem Ansatz würde sich also ein Kettenglied nicht um so rascher drehen, einen je größeren Winkel es mit der Dehnungsrichtung einschließt, sondern um so rascher, einen je kleineren Winkel es einschließt. Dies führt dann auch automatisch dazu, daß die annähernd gestreckten Kettenteile wie DE oder CB sehr rasch vollends gestreckt werden und nun auf die Streckung der noch nicht ausgerichteten Kettenteile AB und EF sehr bald blockierend wirken.

Entwickelt man das in Fig. 3b angedeutete Bild konsequent weiter, d. h. zieht man nicht nur zwei, sondern viele Ketten in den Bereich der Betrachtung, so erkennt man allerdings, daß wir es mit einem praktisch überhaupt schon undehnbaren Netz zu tun haben, wie ja oben bereits ausgeführt wurde.

Wir werden also vermuten dürfen, daß eine auf (4) aufgebaute Theorie, welche mehr von

einer fehlenden Ordnung in kleinen Bereichen ausgeht, wohl nur in sehr wenig dehnbaren Netzen realisiert sein könnte. Große plastische Dehnbarkeit dürfte von vornherein an die Ordnung in kleinen Bereichen gebunden sein und daher, vorausgesetzt daß überhaupt ein Netz vorliegt, die Beschreibung besser durch die Ansätze (1) oder (2) möglich sein. Umgekehrt braucht aber eine geringe Dehnbarkeit keineswegs auf einem Mangel an der Ordnung in kleinen Bereichen zu beruhen, sondern macht eine genügend innige Verfilzung — noch viel stärker wie in Fig. 5b angedeutet — allein schon eine sehr schlechte Dehnbarkeit verständlich, indem dann auch kleine Abweichungen von der Parallelität benachbarter Ketten zu einer gegenseitigen Behinderung der Beweglichkeit führen.

Die Verknüpfung der zu entwickelnden Theorie mit dem Experiment kann nun grundsätzlich in zweierlei Weise erfolgen, induktiv und deduktiv.

Beim deduktiven Weg gehen wir von Ansätzen von der Art (1), (2), (3) oder (4) aus, berechnen auf Grund derselben den Ordnungsvorgang bei fortschreitender Dehnung und vergleichen mit dem Experiment. Aus dem Ergebnis der Prüfung wird dann geschlossen, ob überhaupt ein Netz vorliegt, und welche Eigenschaften es hat. In diesem Sinne sollen die Ansätze (1) und (2) für eine spätere quantitative Prüfung diskutiert werden.

Der induktive Weg dagegen besteht darin, daß aus dem Experiment möglichst hypothesenfrei der Zusammenhang von $-\frac{d\alpha}{dt}$ und α empirisch entnommen und aus dem Ergebnis weitere Schlüsse gezogen werden.

Unsere Aufgabe soll dementsprechend einerseits in der Entwicklung der Ansätze (1) und (2) zu einer Theorie des Ordnungsverlaufes bei der Dehnung, anderseits in der Herleitung einer Methode zur Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes aus dem experimentell festgestellten Ordnungsverlauf bestehen. Der induktive Weg wäre an sich zweifellos der wünschenswertere. Er ist aber nicht streng durchführbar, so daß der deduktive nicht entbehrt werden kann.

C. Die deduktive Herleitung des Ordnungsverlaufes.

Wir behandeln in unseren Rechnungen zwei Fälle von Mizellverteilungen im Ausgangsfilm.

I. Es liegt Ringfaserstruktur vor, d. h. alle in einer Ebene vorhandene Richtungen sind als Mizellrichtungen gleich häufig vertreten. Dieser Fall ist oft bei Filmen genähert realisiert.

II. Es liegt räumliche Unordnung vor, d. h. alle Raumrichtungen sind als Mizellrichtungen gleich häufig vertreten. Dieser Fall ist bei nicht vorgestreckten Fäden realisierbar.

Beide Male wird zunächst die maximale Dehnbarkeit für vollständige Parallelrichtung der Mizellen ausgerechnet, dann der Zusammenhang zwischen der experimentell festgestellten Streuung um die Ideallage und dem nach der Netzvorstellung zu erwartenden Dehnungsgrad angegeben. Dann folgt die Anwendung des „verfeinfachten" Ansatzes (1) sowie des „Sinus"-Ansatzes (2) auf den Ordnungsvorgang. Schließlich wird der zu erwartende Verlauf der Eigendoppelbrechung unter Zugrundelegung der beiden Ansätze festgelegt.

I. Ringfaserstruktur im Ausgangsfilm.

1. Berechnung der maximalen Dehnung. Als Dehnungsgrad v definieren wir den Quotienten aus den Längen des Präparates nach der Dehnung und vor der Dehnung. Wir sprechen im folgenden kurz von Endlänge und Ausgangslänge, so daß also stets gilt

$$v = \frac{\text{Endlänge}}{\text{Ausgangslänge}} = \frac{l_E}{l_A}. \qquad (5$$

Ringfaserstruktur im Ausgangsfilm ist nach obigem durch eine Kette charakterisiert, in der alle Kettenrichtungen innerhalb der Filmebene mit gleicher Häufigkeit vertreten sind.

Bei der mathematischen Behandlung solcher Strukturen wollen wir uns eines „Lagenkreises" bedienen, welcher das zweidimensionale Analogon zu dem von M. Polanyi[19]) zur Behandlung von Polykristallsystemen eingeführten „Lagenkugel" darstellt. Wir denken uns dazu alle Mizellachsen durch den Mittelpunkt des Lagenkreises gelegt und den Durchstoßpunkt mit dem Umfang des Kreises bestimmt (Fig. 7). Die Belegungsdichte einer bestimmten Stelle α des Kreises mit solchen „Repräsentationspunkten" von Mizellen stellt dann ein Maß für die Häufigkeit $J\alpha$ der betreffenden Mizellrichtung dar[20]). Die Gesamtzahl der

[19]) M. Polanyi, Z. Physik **7**, 149 (1921).

[20]) Genau genommen ist natürlich nicht die Anzahl der Mizellen für die Belegungsdichte an einer bestimmten Stelle maßgebend, sondern die Gesamtmasse, der in das betreffende Winkelintervall fallenden Mizellen. Nur insofern die Mittelung über die Mizellmassen auch schon in einem kleinen Winkelintervall einen mit dem Gesamtwinkel nahe übereinstimmenden Wert ergibt, sind wir berechtigt, die Anzahl der Mizellen als Maß für die Belegungsdichte zu gebrauchen.

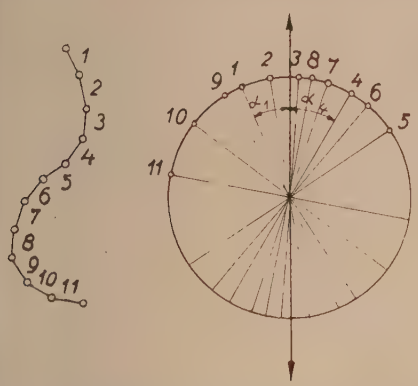


Fig. 7. Die Einzelmizellen der Kette (links) werden in den „Lagenkreis" (rechts) übertragen und führen zu den „Repräsentationspunkten" am Umfang des Kreises.

Mizellen ist dann durch das Integral

$$Z = \int_0^{\pi} J\alpha \cdot d\alpha$$

gegeben. Aus Symmetriegründen genügt es allerdings stets, die Integration von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ zu erstrecken und es gilt daher

$$Z = \int_0^{\pi} J\alpha \cdot d\alpha = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} J\alpha \cdot d\alpha.$$

Analog ist jeder Ausdruck zu finden, der sich additiv aus irgendwelchen Wirkungen der Einzelmizellen zusammensetzt. Ist z. B. eine Wirkung einer Mizelle proportional einer Funktion $f(\alpha)$, so gilt:

$$W = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} J\alpha \cdot f(\alpha) \cdot d\alpha. \qquad (6)$$

Im Verlaufe dieser Untersuchung werden wir spezielle Fälle von (6) kennenlernen.

Zunächst wollen wir die Längenerstreckung einer Einzelkette in einer hervorgehobenen Richtung berechnen. Die Kette soll dabei ein Objekt mit Ringfaserstruktur repräsentieren, also alle in der Ebene liegenden Richtungen gleich häufig enthalten. Der Lagenkreis ist dann mit Repräsentationspunkten in einer Dichte J_0 gleichmäßig belegt. Hat eine einzelne Mizelle die Länge k, so ist bei einem Winkel α zwischen Mizellrichtung und hervorgehobener Richtung ihre Längenerstreckung einfach gegeben durch $k \cdot \cos\alpha$. Die gesamte Länge der Kette ergibt sich dann sofort im Sinne von (6) zu:

$$l_A = k \int_0^{\frac{\pi}{2}} J_0 \cdot \cos\alpha \cdot d\alpha = k \cdot J_0.$$

Sollen sich alle Teillängen wirklich addieren, so setzt sich allerdings voraus, daß durchgehende Kettentypen vorliegen (Fig. 4a) und keine rückläufigen Ketten (Fig. 4b), in welch letzterem Fall die rückläufigen Kettenteile negative Beiträge zur Längenerstreckung liefern. Da es aber stets möglich ist, die Netze in Ketten des ersteren Typus zu zerlegen, ist die Addition aller Beiträge gerechtfertigt.

Nun sei die Struktur, welcher die Kette angehört, als ideal locker gedacht, und es werde eine maximale Dehnung vorgenommen. Dadurch werden alle Teilchen in die Dehnungsrichtung hineingedreht. An der Stelle $\alpha = 0$ befindet sich nun am Lagenkreis eine Teilchenzahl:

$$2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} J_0 \cdot d\alpha = J_0 \pi$$

und ihre Längenerstreckung ist, da sie alle den Winkel Null mit der Dehnungsrichtung einschließen, einfach gegeben durch:

$$l_E = k J_0 \pi.$$

Es folgt also:

$$v = \frac{l_E}{l_A} = \frac{\pi}{2}. \qquad (7)$$

Der maximale Dehnungsgrad beträgt also $\frac{\pi}{2} = 1{,}57$, d. i. 57 Proz. der Ausgangslänge.

Dieses Ergebnis kann auch leicht anschaulich klar gemacht werden, wenn man sich einen Kettenzug denkt (Fig. 8), der möglichst der Form eines Halbkreises angeglichen ist und für den so eine gleichmäßige Belegung aller Mizellrichtungen in der Ebene gewährleistet ist. Bei entsprechender Größe des Halbkreises im Vergleich zum einzelnen Kettenglied — anders ausgedrückt, bei genügend großer Anzahl von Teilchen im betrachteten Objekt — ist die Abweichung von der Halbkreisform vernachlässigbar klein. Die Längenerstrekkung des Halbkreises beträgt offenbar 2 r. Streckt man nun den Kettenzug gerade, so ergibt sich eine Länge von $r\pi$ und der Quotient aus Endlänge und Ausgangslänge errechnet sich wieder zu $\frac{\pi}{2}$. Es ist also ohne weiteres klar, daß die für eine Einzelkette berechnete Dehnbarkeit auch für beliebige „Bündel" aus Einzelketten gilt, als welches wir gemäß den obigen Auseinandersetzungen den netzartigen Film stets auffassen können. Voraussetzung ist natürlich, daß jede einzelne der durchgehenden Ketten wirklich vollständig gestreckt werden kann, also die Struktur ideal locker ist.

Wird durch „Blockierung" eine völlige Ausstreckung verhindert, so muß die Dehnbarkeit

unter diesem Werte von 57 Proz. der Ausgangslänge bleiben.

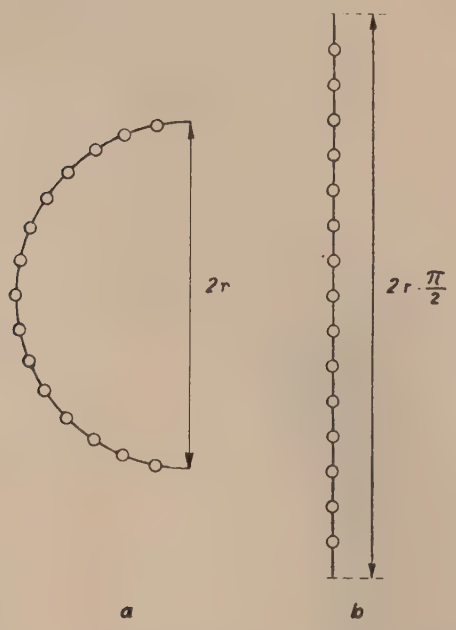


Fig. 8. Die einen Halbkreis bildende Kette, welche alle in der Ebene liegenden Mizellrichtungen gleich häufig enthält, wird gerade gestreckt, wodurch eine Dehnung um den Faktor $\frac{\pi}{2}$ zustande kommt.

Die experimentellen Erfahrungen bestätigen durchaus diese Voraussage. Aus Xanthogenat frisch hergestellte Filme wurden durch mehrfache Dehnungen in aufeinander normalen Richtungen weitgehend in Ringfaserstruktur übergeführt und nun die Dehnbarkeit gemessen. Sie bewegte sich je nach Herstellungsbedingungen und Alterungsgrad des Films zwischen 15 und 40 Proz. Um Täuschungen zu vermeiden, ist es aber bei diesen Versuchen wesentlich, daß der Film im Ausgangszustand nicht schon Faserstruktur besitzt. Es ergibt sich sonst bei einem Weiterdehnen in der Faserrichtung eine zu kleine Dehnbarkeit, beim Dehnen in der zur Faserachse normalen Richtung eine zu große Denhung. Die zu geringe Dehnbarkeit im ersteren Fall ist ohne weiteres verständlich, denn wenn schon eine gewisse Ordnung besteht, bedarf es nur mehr einer kleineren zusätzlichen Dehnung, um diese Ordnung vollständig bzw. so vollständig zu machen, als eben beim vorliegenden Blockierungsgrad des Films möglich ist. Im letzteren Fall dagegen wird durch die Dehnung in der zur Faserachse normalen Richtung zunächst die bestehende Ordnung zerstört, d. h. in Ringfaserstruktur umgewandelt und erst durch Weiterdehnen entsteht eine Faserstruktur, nunmehr nach der Dehnungsrichtung. Die Gesamtdehnung ist daher größer, als wenn man gleich von Ringfaserstruktur ausgeht. Das einfachste Kriterium für das Fehlen einer Faserstruktur im Ausgangsfilm ist ein Nullwert der Doppelbrechung bei Durchleuchtung normal zur Filmebene.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich ohne weiteres auf den Fall übertragen, daß man einen Film mit idealer Faserstruktur durch Deformation in der zur Faserachse normalen Richtung desorientiert, d. h. in eine Ringfaserstruktur umwandelt. Um eine volle Analogie zu der oben gegebenen Berechnungsweise herzustellen, muß man allerdings von den Dimensionen in der Faserachse, also normal zur Dehnungsrichtung ausgehen. Da aber erfahrungsgemäß die Fläche etwa konstant bleibt, so sind die Längen in der Dehnungsrichtung denen in der Richtung normal dazu einfach verkehrt proportional. Der Übergang von der idealen Faserstruktur in Ringfaserstruktur erfordert also eine Dehnung von 1,57 in der Richtung normal zur Faserachse. Man wird natürlich praktisch um so näher an diesen Grenzwert herankommen, je idealer die Ausgangsstruktur war. Zur Realisierung eines solchen Versuches erweist es sich als zweckmäßig, den folgenden Weg zu wählen.

Ein Zelluloseesterfilm mit großen Estergruppen — als sehr geeignet hat sich das Zelluloseamyloxalat erwiesen — wird nach entsprechender Quellung weitgehend gedehnt[21]) und nun verseift. Der entstehende Hydratzellulosefilm ist sehr gut orientiert und durch den Übergang von den dickeren Mizellen des Zelluloseamyloxalats in die wesentlich dünneren Mizellen der Hydratzellulose so stark aufgelockert[22]), daß er bis ca. 110 Proz. gedehnt werden kann. Da wir senkrecht zur Faserachse dehnen, sprechen wir von einer Querdehnung und bei dieser steigt die Breite also vom Wert 1 auf den Wert 2,1. Bei einer Breite von etwa 1,5 ist die bestehende Ordnung gerade zerstört und es liegt mithin eine recht weitgehende Annäherung an den theoretischen Grenzwert vor. Wird nun der Film weitergedehnt, so entsteht eine Faserstruktur in der Dehnungsrichtung. Der Dehnungsgrad in bezug auf den Zustand der Unordnung beträgt nun

$$v = \frac{2{,}1}{1{,}5} = 1{,}4.$$

[21]) III. und IV. Mitteilung.
[22]) III. Mitteilung, Schlußbemerkung.

m nächsten dem theoretischen Grenzwert ommt man hier also nicht durch Erzeugen, ndern durch Zerstören einer auf einem Umweg rgestellten besonders guten Ordnung.

Man könnte gegen diesen Befund einwenden, aß sich käufliche Hydratzellulosefilme (Cello- han, Heliozell) bis zu 100 Proz. dehnen lassen. atsächlich handelt es sich hier nicht um eine ehnung vom Zustande der Ringfaserstruktur er völligen Unordnung aus, sondern diese äuflichen Filme besitzen eine sehr ausgeprägte aserstruktur. Sie zeigen dementsprechend auch ne Anisotropie der Dehnbarkeit. In der Faser- chtung ist sie sehr gering, normal dazu dagegen, ie gesagt, bis zu 100 Proz. Dieser Betrag ent- richt — im Sinne der obigen Ausführungen — er Zerstörung der bestehenden Ordnung plus der ildung einer neuen Ordnung. Jeder der Deh- ungsbeträge für sich liegt zwischen 1,35 und 1,5, lso durchaus unterhalb der angegeben Grenzen.

Das deformatorische Verhalten von Hydrat- ellulosefilmen zeigt allerdings noch eine Reihe on Komplikationen, welche bei dieser rohen kizze zunächst weggelassen wurden. So ist — ie dies Hermans und de Leeuw an Hydrat- ellulosefäden so eingehend untersucht haben — ie Dehnung immer plastoelastisch und es besteht erner ein Einfluß der Zeit. Die obigen Angaben ntsprechen den Gesamtdehnungen, ohne Rück- icht auf ihre Zusammensetzung aus plastischem nd elastischem Anteil. Sie setzen eine relativ asche Dehnung voraus und beziehen sich auf ättigungsquellung in Wasser.

Es liegt durchaus im Bereich der Möglichkeit nd sei ausdrücklich als offen hingestellt, daß urch entsprechende Herstellungsbedingungen er Filme eine Dehnbarkeit erhalten wird, die twas die angegebene theoretische Grenze über- chreitet, sowie Hermans und de Leeuw an den Hydratzellulosefäden auch Dehnungen feststellen onnten, welche den aus der Vorstellung einer Netzstruktur folgenden Wert bis zu 20 Proz. berschritten. Aber auch solche Effekte werden kaum zu einer Änderung der Grundlagen der ganzen Vorstellung führen, sondern zu Ergän- ungen von der Art, wie solche von Hermans nd de Leeuw bereits vorgeschlagen worden ind.

Im ganzen ist das Verhalten der beschriebenen Hydratzellulosefilme sehr charakteristisch von len Esterfilmen verschieden, die in geeigneten Quellungsmitteln mit Leichtigkeit mehrerere 00 Proz. gedehnt werden können.

2. Berechnung des Dehnungsgrades aus dem experimentell bestimmten Ordnungszustand.

Nach den entwickelten Vorstellungen sollen die Abweichungen des möglichst weit gestreckten Netzes von der idealen Faserstruktur ein Maß für die Abweichung der Dehnbarkeit vom Maximalwert sein. Im Sinne der obigen Ableitungen ergibt sich bei bekannter Verteilung der Mizellrichtungen im gedehnten Film der theoretische Dehnungsgrad gemäß

$$v = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} J\alpha \cdot \cos\alpha \cdot d\alpha}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} J_0 \cdot \cos\alpha \cdot d\alpha} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{J\alpha}{J_0} \cos\alpha \cdot d\alpha. \qquad (8)$$

Nun ist es experimentell sehr schwierig, die Quotienten $\frac{J\alpha}{J_0}$ zu bestimmen. Man weiß aber, daß die Gesamtzahl der Mizellen im ungedehnten und gedehnten Zustand gleich groß sein muß, also gilt:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} J_0 \cdot d\alpha = \int_0^{\frac{\pi}{2}} J\alpha \cdot d\alpha$$

oder

$$J_0 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} J\alpha \cdot d\alpha. \qquad (9)$$

Durch Vereinigung von (8) mit (9) ergibt sich:

$$v = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} J\alpha \cdot \cos\alpha \cdot d\alpha}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} J\alpha \cdot d\alpha}. \qquad (10)$$

Die rechte Seite läßt erkennen, daß $J\alpha$ nunmehr in einem beliebigen Maßstab gemessen werden kann. Zur Berechnung von v genügt also das Röntgendiagramm eines gedehnten Filmes, denn die verschiedenen $J\alpha$-Werte stehen in bestimmter Beziehung zur Schwärzungskurve längs gewisser Debye-Scherrer-Kreise[23]).

Der Sinn einer solchen Betrachtung liegt darin, daß die Beziehung (10) frei ist von der Annahme eines bestimmten Zusammenhanges zwischen dem Winkel α und der Drehungsgeschwindigkeit. Es geht also kein Ansatz von der Art (1), (2), (3) oder (4) in die Formel ein. Vielmehr enthält sie nur die oben entwickelten Vorstellungen, daß die Änderung der Längenerstreckung

[23]) I. Mitteilung S. 216.

wie für ein Bündel von durchgehenden Ketten berechnet werden darf; d. h. aber, es sind Gleitungen ausgeschlossen und die Netzartigkeit des Verhaltens zugrunde gelegt. Eine Prüfung der Beziehung (10) gestattet also eine sichere Entscheidung, ob die Mizellen in merklichem Maße aneinander abzugleiten vermögen oder wirklich jede Mizelle mit der folgenden verhängt ist.

3. Berechnung des Ordnungsverlaufes für Ringfaserstruktur im Ausgangsfilm, vereinfachter Ansatz: $-\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha$. Aus dem Ansatz folgt sofort:

$$t = -\frac{1}{k} \ln \alpha + C. \qquad (11)$$

Die Formel gibt den zeitlichen Verlauf der Drehung einer Einzelmizelle an. Unsere Aufgabe ist es aber, die Veränderung eines mizellaren Systems zu studieren, in welchem eine unendliche Mannigfaltigkeit von Mizellagen vorhanden ist. Ein zweckmäßiger Weg zur Behandlung dieser Aufgabe besteht darin, daß man jeder Mizelle eine fiktive Dehnungszeit t zuordnet, welche sie bereits gebraucht haben soll, um von einer für alle vorhandenen Mizellen gleichen ursprünglichen Richtung in ihre momentane Richtung zu gelangen. Diese momentane Richtung α' ist also die Ausgangslage zu Beginn des wirklichen Dehnungsvorganges. Dieser bedeutet, daß nun alle Mizellen eine gleiche wahre Dehnungszeit T hindurch eine Drehung ausführen. Wir sprechen hier von der „zusätzlichen" Dehnungszeit T, welche die Teilchen in eine mit α bezeichnete Endlage bringt. Unsere Aufgabe hat nun darin zu bestehen, den Zusammenhang zwischen α' und α bei bekanntem T herzustellen.

Offenbar gelten die Beziehungen:

$$t = -\frac{1}{k} \ln \alpha' + C$$

und

$$t + T = -\frac{1}{k} \ln \alpha + C.$$

Durch Vereinigung erhält man leicht

$$\alpha = \alpha' \cdot e^{-kT}. \qquad (12)$$

(12) ordnet also Ausgangslagen α' und Endlagen α einander eindeutig zu. Es ist aber letzten Endes unsere Aufgabe, $J\alpha$ zu ermitteln. Im Sinne der Ausführungen der I. Mitteilung (auf S. 215) muß nun gelten:

$$\frac{d\alpha'}{d\alpha} = \frac{J\alpha}{J_0}, \qquad (13)$$

welche Beziehung besseren Verständnisses halber aber nochmals begründet sei. Alle Stäbchen, welche sich vor Beginn der „zusätzlichen Dehnungszeit", d. h. vor Beginn der tatsächlich Dehnung am Lagenkreis im Intervall α' ($\alpha'+d\alpha'$) befanden, sind nach der Dehnung Intervall α bis $(\alpha+d\alpha)$ zu finden, denn die Lage geht in α und die Lage $(\alpha'+d\alpha')$ in $(\alpha+d\alpha)$ üb Die Stäbchen, welche also in einem Intervall v der Breite $d\alpha'$ untergebracht waren, befinden si nach der Dehnung in einem Intervall von d Breite $d\alpha$. Die entsprechenden Belegungsdicht müssen sich nun umgekehrt wie die Interva selbst verhalten, woraus die Beziehung (13) u mittelbar folgt.

Die Vereinigung von (12) mit (13) führt da leicht zur Beziehung:

$$J\alpha = J_0 \cdot e^{kT}.$$

An Stelle von kT schreiben wir τ:

$$J\alpha = J_0 \cdot e^{\tau}. \qquad (1$$

$J\alpha$ ist also auch im gedehntem Film ei winkelunabhängige konstante Größe. Allerdin hat die Häufigkeit nur unterhalb einer bestimmt Grenze einen endlichen Wert. Offenbar kommt d größtmögliche Winkel α_g, der „Grenzwinkel", i ungedehnten Film dadurch zustande, daß wir de Ausgangswinkel α' die Größe $\frac{\pi}{2}$ erteilen. Es fol dann aus (12)

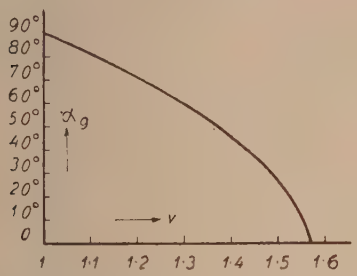
$$\alpha_g = \frac{\frac{\pi}{2}}{e^{\tau}}. \qquad (1$$

Die Verteilung im gedehnten Film ist also dur (14) gegeben, welche Funktion zwischen d Grenzen $\alpha = 0$ und $\alpha = \frac{\frac{\pi}{2}}{e^{\tau}}$ gültig ist.

Wir kennen nunmehr die Verteilung für ei bestimmte zeitabhängige Größe τ, wissen ab noch nicht den experimentell festgelegten De nungsgrad. Er ergibt sich wieder als Quotie von Endlänge und Ausgangslänge, welcher si durch Vereinigung von (8) und (14) wie fol darstellt:

$$v = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} J\alpha \cdot \cos\alpha \cdot d\alpha}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} J_0 \cdot \cos\alpha \cdot d\alpha} = e^{\tau} \sin\frac{\frac{\pi}{2}}{e^{\tau}}. \qquad (1$$

Durch die Beziehungen (14), (15) und (16) ist nu das Verhalten festgelegt. Bei der Anwendu dieser Beziehungen auf Röntgendiagramme g nügt im wesentlichen der Zusammenhang zwisch v und α_g, der in Fig. 9 dargestellt ist. Eine ers Prüfung dieser Beziehung wurde bereits in d



ig. 9. Zusammenhang zwischen dem Dehnungsgrad v nd dem Maximalwinkel oder Grenzwinkel α_g der izellen mit der Dehnungsrichtung bei Ringfaser-ruktur im Ausgangsfilm unter Zugrundelegung des „vereinfachten Ansatzes".

II. Mitteilung versucht und ihre annähernde timmigkeit erwiesen.

4. Berechnung des Ordnungsverlaufes ür Ringfaserstruktur im Ausgangsfilm; inusansatz: $-\frac{d\alpha}{dt} = k \sin\alpha$. Aus dem Ansatz rgibt sich

$$\alpha = 2 \operatorname{arc\,tg} e^{-\tau}, \tag{17}$$

enn wir wieder für kT die Größe τ setzen. Der usammenhang zwischen der Ausgangslage α' und er Endlage α einer Mizelle errechnet sich in anz analoger Weise wie beim vereinfachten nsatz und wir erhalten

$$\alpha' = 2 \operatorname{arc\,tg}\left(e^{\tau} \operatorname{tg}\frac{\alpha}{2}\right). \tag{18}$$

erner gilt wieder

$$J\alpha = J_0 \frac{d\alpha'}{d\alpha}. \tag{13}$$

ie Vereinigung von (18) und (13) ergibt

$$J\alpha = J_0 \frac{e^{\tau}}{e^{2\tau}\sin^2\frac{\alpha}{2} + \cos^2\frac{\alpha}{2}}, \tag{19}$$

elcher Wert von $\alpha = 0$ bis $\alpha = 2 \operatorname{arc\,tg} e^{-\tau}$ ültig ist. Durch Einführung von $\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2}$ an Stelle on $\sin\frac{\alpha}{2}$ und $\cos\frac{\alpha}{2}$ erhält man leicht

$$J\alpha = J_0 \frac{e^{\tau}\left(1 + \operatorname{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)}{\left(1 + e^{2\tau}\operatorname{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)}, \tag{20}$$

on welcher Beziehung wir später Gebrauch achen werden.

Der Dehnungsgrad errechnet sich ganz analog ie beim vereinfachten Ansatz zu

$$v = \frac{\int_0^{2\arctg e^{-\tau}} J\alpha \cdot \cos\alpha \cdot d\alpha}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} J_0 \cdot \cos\alpha \cdot d\alpha} = \int_0^{2\arctg e^{-\tau}} \frac{e^{\tau}\cos\alpha}{e^{2\tau}\sin^2\frac{\alpha}{2} + \cos^2\frac{\alpha}{2}} \cdot d\alpha.$$

Die Integration dieses Ausdruckes wird möglich, wenn wir $\sin\frac{\alpha}{2}$ und $\cos\frac{\alpha}{2}$ durch $\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2}$ substituieren. Schreiben wir ferner für $e^{\tau} = k$, so folgt nach einigen Umformungen

$$v = k \int_0^{2\arctg\frac{1}{k}} \frac{\left(1 - \operatorname{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)}{\left(1 + k^2\operatorname{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)} \cdot d\alpha.$$

Nach der Substitution $\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} = \mu$ wird die Integration auf Grund einer einfachen Partialbruchzerlegung möglich und man findet schließlich

$$v = \frac{k^2+1}{k^2-1}\frac{\pi}{2} - \frac{4k}{k^2-1}\operatorname{arc\,tg}\frac{1}{k}. \tag{21}$$

Durch (19) oder (20) und (21) ist der gesuchte Zusammenhang zwischen Dehnung und Richtungsverteilung der Mizellen festgelegt.

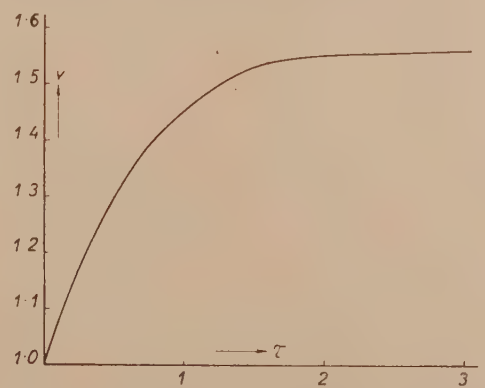


Fig. 10. Zusammenhang zwischen der zur Dehnungszeit T proportionalen Größe τ und dem Dehnungsgrad v bei Ringfaserstruktur im Ausgangsfilm, unter Zugrundelegung des „Sinusansatzes".

Fig. 10 stellt den Zusammenhang von τ und v gemäß (21) dar. Man wird also praktisch so vorgehen, daß man zu dem experimentell gegebenen v aus Fig. 10 den τ-Wert entnimmt und mit diesem nun in (20) eingeht. Für einige τ- bzw. v-Werte sind die $J\alpha$-Kurven in Fig. 11 dargestellt. Der auffälligste Unterschied gegenüber dem mit dem vereinfachten Ansatz berechneten Verteilungen besteht darin, daß $J\alpha$ für einen bestimmten Dehnungsgrad keine konstante Größe ist, sondern

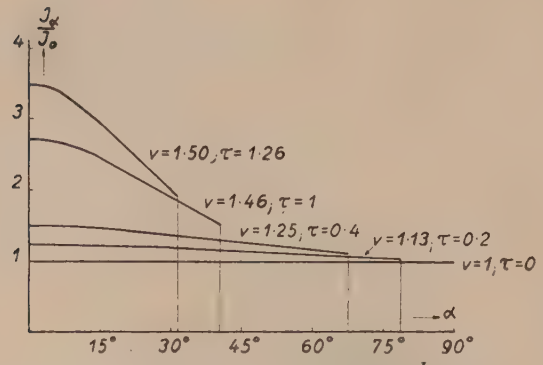


Fig. 11. Häufigkeit der Mizellrichtungen $\frac{J\alpha}{J_0}$ für die verschiedenen Winkel α mit der Dehnungsrichtung. Jede Kurve entspricht einem bestimmten Dehnungsgrad v bzw. einem bestimmten τ.

auch innerhalb des Bereiches der endlichen Werte mit steigendem α merklich abfällt. Dies entspricht besser den experimentellen Röntgenbefunden (siehe III. Mitt.) als die aus dem „vereinfachten" Ansatz folgende Konstanz.

5. Eigendoppelbrechung in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad bei Ringfaserstruktur im Ausgangsfilm. Nach älteren Ausführungen[24]) ergibt sich für die Eigendoppelbrechung eines mizellaren Systems

$$\Gamma = K \int_0^{\frac{\pi}{2}} J\alpha \cdot \cos 2\alpha \cdot d\alpha. \qquad (22)$$

Wenden wir auf (22) das Ergebnis (14) des vereinfachten Ansatzes an, so resultiert:

$$\Gamma = \frac{K}{2} J_0 \cdot e^\tau \cdot \sin \frac{\pi}{e^\tau}, \qquad (23)$$

wobei das zugehörige v durch (16) festgelegt ist. Es ist zweckmäßig, die Eigendoppelbrechung als Bruchteil ihres Maximalwertes für völlige Parallelrichtung aller Mizellen auszudrücken. Dieser Maximalwert beträgt:

$$\Gamma_{Max.} = k J_0 \frac{\pi}{2}$$

und der gesuchte Quotient ist daher:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{Max.}} = \frac{1}{\pi} e^\tau \sin \frac{\pi}{e^\tau}. \qquad (24)$$

Fig. 12 gibt den Zusammenhang zwischen v und $\frac{\Gamma}{\Gamma_{Max.}}$ graphisch wieder.

Vereinigt man (22) und die mittels des Sinusansatzes berechnete Richtungsverteilung (20), so finden wir

[24]) I. Mitteilung S. 218f.

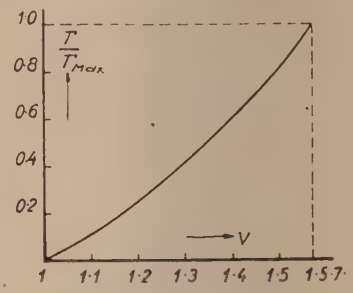


Fig. 12. Eigendoppelbrechung, gemessen als Bruchte der Eigendoppelbrechung bei völliger Parallelrichtu aller Mizellen in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad bei Ringfaserstruktur im Ausgangsfilm und unt Zugrundelegung des „vereinfachten Ansatzes."

$$\Gamma = K \int_0^{2 \operatorname{arc\,tg} e^{-\tau}} \frac{e^\tau \cdot \cos 2\alpha \cdot d\alpha}{e^{2\tau} \sin^2 \frac{\alpha}{2} + \cos^2 \frac{\alpha}{2}} \cdot d\alpha, \qquad (2$$

wobei v durch (21) gegeben ist. Die Auswertu des Integrals (25) führt auf eine ähnliche Kur wie Fig. 12. Bereits vorliegende experimentel Ergebnisse werden in Bälde mitgeteilt.

II. Räumliche Unordnung im Ausgang film oder -faden.

1. Berechnung der maximalen Del nung. Bei den nun folgenden Berechnungen b dienen wir uns der Lagenkugelvorstellung[25]). W denken uns also jede Mizelle durch den Mittelpun einer Kugel gelegt und den Durchstoßpunkt ihr Achse mit der Kugeloberfläche aufgesucht. D Verteilung dieser „Repräsentationspunkte" a der Kugeloberfläche liefert uns ein quantitativ Maß für die Richtungsverteilung der Mizellen.

Für das Ausgangsobjekt mit räumlicher U ordnung der Mizellrichtungen ist die Lagenkug in gleichmäßiger Dichte mit Repräsentation punkten belegt. Analog wie beim Lagenkre kann nun die Berechnung der Längenerstreckun folgendermaßen erfolgen. Die Repräsentation punkte der Stäbchen, welche mit der Ausgang richtung einen Winkel zwischen α und $(\alpha+d\alpha)$ ei schließen, belegen auf der Lagenkugel (Fig. 1 die Zone von α bis $(\alpha+d\alpha)$. Die Fläche dies Zone ist $2\pi \sin\alpha \cdot d\alpha$. Die „Belegungsdichte also Anzahl der Repräsentationspunkte p Flächeneinheit sei mit J_0 bezeichnet. Die G samtzahl von Mizellen, welche sich im Winke intervall von α bis $\alpha+d\alpha$ befinden, beträgt al $J_0 \cdot 2\pi \sin\alpha \cdot d\alpha$ und die Längenerstreckung dies Stäbchengruppe ergibt sich wieder durch Mult plikation mit $k \cos\alpha$. Für die Gesamtlänge e

[25]) M. Polanyi, loc. cit.

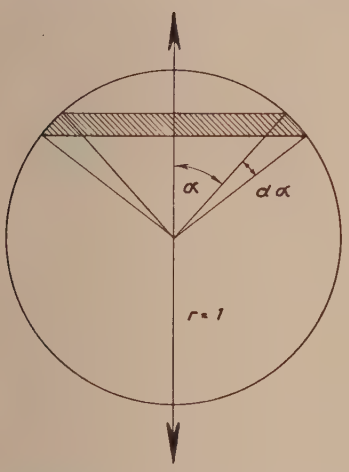


Fig. 13. Lagenkugel. Die Fläche der Zone zwischen α und $\alpha+d\alpha$ beträgt $2\,r\,\pi\cdot\sin\alpha\cdot d\alpha$.

halten wir dann durch Integration über die ganze Kugeloberfläche sofort

$$l_A = K\int_0^{\frac{\pi}{2}} J_0\cdot 2\,\pi\sin\alpha\cos\alpha\cdot d\alpha = K\frac{J_0}{2}.$$

Nach der maximalen Dehnung sind alle Stäbchen ausgerichtet. Die Längenerstreckung der Gruppe, welche sich im Ausgangsfilm zwischen α und $(\alpha+d\alpha)$ befand, ist daher durch

$$K\,J_0\cdot 2\,\pi\sin\alpha\cdot d\alpha$$

gegeben und die Gesamtlänge daher durch

$$l_E = K\int_0^{\frac{\pi}{2}} J_0\cdot 2\,\pi\sin\alpha\cdot d\alpha = KJ_0,$$

also

$$v = \frac{l_E}{l_A} = \frac{1}{\frac{1}{2}} = 2.$$

Diese Ableitung stellt die einfache Übertragung der schon früher[26]) angegebenen Berechnungen des Streckungsgrades der Ringfaserstruktur auf den räumlichen Fall dar. Für eine Prüfung dieser Voraussage sind vor allem die Messungen von Hermans und de Leeuw zuständig. Diese Forscher finden, daß die von ihnen hergestellten Hydratzellulosefäden tatsächlich Dehnbarkeiten bis zu 100 und 130 Proz., d. i. $v = 2$ bis $v = 2\cdot 3$ zeigen. Hermans und de Leeuw entwickeln bestimmte Zusatzannahmen, welche die über $v = 2$ hinausgehenden Dehnungen erklären sollen. Im großen ganzen befriedigt das Bild des einfachen Netzes durchaus.

[26]) III. Mitteilung.

2. Berechnung des Dehnungsgrades aus dem experimentell bestimmten Ordnungszustand. Aus dem Gesagten ist bereits klar, daß man für den Dehnungsgrad bei unvollständiger Streckung erhält:

$$v = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} J\alpha\cdot\cos\alpha\sin\alpha\cdot d\alpha}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} J_0\cdot\cos\alpha\sin\alpha\cdot d\alpha} = 2\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{J\alpha}{J_0}\cos\alpha\sin\alpha\cdot d\alpha.$$

Wie im Falle der Ringfaserstruktur werden wir wieder J_0 durch $J\alpha$ ausdrücken. Wegen der Gleichheit der Anzahl der Mizellen vor und nach der Dehnung gilt:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} J\alpha\cdot\sin\alpha\cdot d\alpha = \int_0^{\frac{\pi}{2}} J_0\cdot\sin\alpha\cdot d\alpha = J_0,$$

also

$$v = 2\frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} J\alpha\cdot\cos\alpha\sin\alpha\cdot d\alpha}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} J\alpha\cdot\sin\alpha\cdot d\alpha}$$

oder

$$v = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} J\alpha\cdot\sin 2\alpha\cdot d\alpha}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} J\alpha\cdot\sin\alpha\cdot d\alpha}. \qquad (26)$$

Bezüglich der Bedeutung dieser zu (10) analogen Formel für die Prüfung der Netzvorstellung gilt auch das schon bei Ringfaserstruktur im Ausgangsfilm gesagte.

3. Berechnung des Ordnungsverlaufes für räumliche Unordnung im Ausgangsobjekt, vereinfachter Ansatz: $-\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha$. Ganz wie im Fall der Ringfaser gilt auch hier

$$\alpha = \alpha' e^{-\tau}. \qquad (12)$$

Zu modifizieren ist aber die Berechnung von $J\alpha$. Bei räumlicher Unordnung im Ausgangsfilm gilt nämlich

$$\frac{J\alpha}{J_0} = \frac{d\alpha'\cdot\sin\alpha'}{d\alpha\cdot\sin\alpha}, \qquad (27)$$

wie sich bereits aus dem in der I. Mitteilung (S. 215) Gesagten ergibt. Der Beweis ist ganz analog wie bei der Ringfaser zu erbringen, nur muß hier berücksichtigt werden, daß nicht Intervalle des Lagenkreises, sondern Zonen der Lagenkugeln ineinander übergeführt werden. Fig. 13 läßt erkennen, daß die Zone, welche alle Mizell-

richtungen vom Winkel α' bis $(\alpha'+d\alpha')$ enthält, eine Fläche von $2\pi \sin \alpha' d\alpha'$ hat. Die Mizellen dieser Zone finden sich nach der Dehnung in der Zone vom Winkel α bis $(\alpha+d\alpha)$. Die Belegungsdichten in den beiden Zonen stehen im umgekehrten Verhältnis ihrer Flächen, womit wir zum obigen Ansatz kommen.

Durch Vereinigung mit (12) erhält man leicht

$$J\alpha = J_0 e^{\tau} \frac{\sin(\alpha e^{\tau})}{\sin \alpha}, \text{ gültig von } \alpha = 0 \text{ bis } \alpha = \frac{\frac{\pi}{2}}{e^{\tau}}. \quad (28)$$

Die Berechnung der v-Werte ergibt sich im Sinne obiger Ausführungen:

$$v = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}/e^{\tau}} J\alpha \cdot \cos\alpha \sin\alpha \cdot d\alpha}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} J_0 \cdot \cos\alpha \sin\alpha \cdot d\alpha} = 2\int_0^{\frac{\pi}{2}/e^{\tau}} J\alpha \cdot \cos\alpha \sin\alpha \cdot d\alpha \quad (29)$$

und die Vereinigung mit (28) liefert:

$$v = \frac{2e^{\tau}}{1-e^{2\tau}}\left(\sin\frac{\frac{\pi}{2}}{e^{\tau}} - e^{\tau}\right). \quad (30)$$

Durch (28) und (30) ist das Problem gelöst. Fig. 14 gibt den Zusammenhang zwischen v und τ, Fig. 15 zeigt die $J\alpha$-Kurven für einige v-Werte.

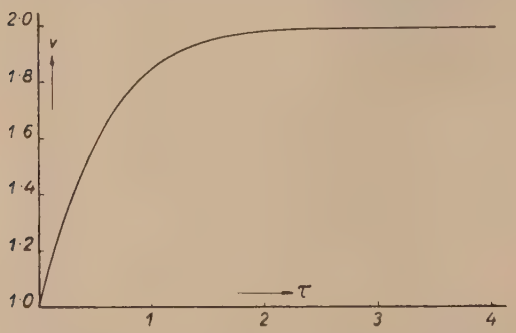


Fig. 14. Zusammenhang zwischen der zur Dehnungszeit T proportionalen Größe τ und dem Dehnungsgrad v bei räumlicher Unordnung im Ausgangsfilm, unter Zugrundelegung des „vereinfachten Ansatzes".

Die experimentelle Prüfung an Hand von Röntgendiagrammen ist besonders gut möglich, wenn vermeßbare diatrope Reflexe zur Verfügung stehen. Die Intensitätsverteilung längs des Debye-Scherrer-Kreises kann dann unmittelbar mit den errechneten $J\alpha$-Kurven verglichen werden. Komplizierter ist der Zusammenhang, wenn nur paratrope Ebenen zur Verfügung stehen. Nach früheren Ausführungen[27]) ist die Intensität längs eines Meridians für jede paratrope Ebene gegeben durch

$$F_\beta = \frac{J\alpha \cdot \sin\alpha}{\sqrt{\sin^2\alpha - \sin^2\beta}}, \quad (31)$$

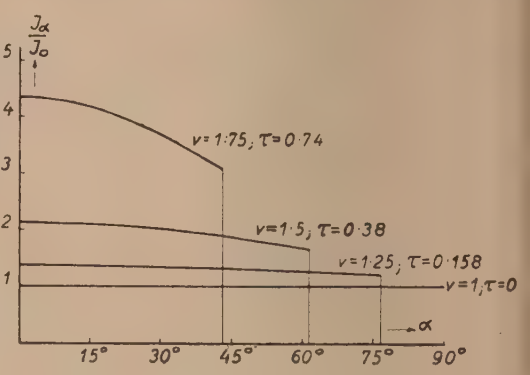


Fig. 15. Häufigkeit der Mizellrichtungen $\frac{J\alpha}{J_0}$ für die verschiedenen Winkel α mit der Dehnungsrichtung bei Zugrundelegung des „vereinfachten Ansatzes". Jede Kurve entspricht einem bestimmten Dehnungsgrad v bzw. einem bestimmten τ.

welche Beziehung mit (28) zu vereinigen ist.

4. Berechnung des Ordnungsverlaufes bei räumlicher Unordnung im Ausgangsobjekt, Sinusansatz: $-\frac{d\alpha}{dt} = k \sin\alpha$. Wie bei der Ringfaser gilt:

$$\alpha' = 2 \operatorname{arc\,tg}\left(e^{\tau} \operatorname{tg}\frac{\alpha}{2}\right). \quad (18)$$

Die Vereinigung mit

$$\frac{J\alpha}{J_0} = \frac{d\alpha' \cdot \sin\alpha'}{d\alpha \cdot \sin\alpha} \quad (27)$$

ergibt nach einigen Umformungen

$$\frac{J\alpha}{J_0} = \frac{e^{2\tau}\left(1+\operatorname{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)^2}{\left(1+e^{2\tau}\operatorname{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)^2}, \quad (32)$$

gültig von $\alpha = 0$ bis $\alpha = 2 \operatorname{arc\,tg} e^{-\tau}$. Wir sehen, daß dieser Ausdruck das Quadrat von (20) darstellt, also gilt

$$\left(\frac{J\alpha}{J_0}\right)_{Raum} = \left(\frac{J\alpha}{J_0}\right)_{Ringf.}$$

Bei Berechnung von v gehen wir wieder von (29) aus, welcher Ausdruck nach Vereinigung mit (32) zur Beziehung führt:

$$v = 4e^{2\tau}\int_0^{2\operatorname{arc\,tg} e^{-\tau}} \frac{\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2}\left(1-\operatorname{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)}{\left(1+e^{2\tau}\operatorname{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)} \cdot d\alpha.$$

Wir ersetzen wieder $e^{2\tau}$ durch a, beginnen die Integration mit der Substitution $\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} = \mu$ und erhalten dadurch:

[27]) Vgl. I. Mitteilung S. 217.

$$v = -\frac{8}{a}\int_0^{\frac{1}{\sqrt{a}}} \frac{u\,(u^2-1)}{\left(u^2+\frac{1}{a}\right)(u^2+1)} \cdot du.$$

Nun erfolgt die Substitution $u^2 = x$, womit das Integral durch Partialbruchzerlegung ausführbar wird. Man erhält schließlich:

$$v = \frac{2}{a-1}\left(a+1+\frac{4a}{a-1}\ln\frac{a+1}{2a}\right). \qquad (34)$$

Durch (32) und (34) ist das Problem gelöst.

Die Kurven, welche den Zusammenhang (32) und (34) graphisch darstellen, sehen ganz ähnlich aus wie Fig. 15 und 14. Ihre Wiedergabe geschieht in der folgenden Arbeit im Zusammenhang mit einer experimentellen Prüfung an Hand der von Hermans und de Leeuw beschriebenen Hydratzellulosefäden.

5. Berechnung der Eigendoppelbrechung bei räumlicher Unordnung im Ausgangsfilm. Der Vollständigkeit halber seien die entsprechenden Formeln angegeben, wenn auch eine Anwendung auf das Experiment wegen verschiedener Schwierigkeiten (Spannungsdoppelbrechung usw.) noch einer eingehenden Diskussion bedarf. Es gilt[28]):

$$d\Gamma = dD \cdot \sin^2\mu \cdot \cos 2\,\omega,$$

wobei

$$dD = J\alpha \cdot df,$$

da

$$df = \sin\alpha \cdot d\omega \cdot d\mu,$$

folgt

$$d\Gamma = J\alpha \cdot \sin^3\mu \cdot \cos 2\,\omega \cdot \sin\alpha \cdot d\omega \cdot d\mu \qquad (35)$$

Da ω und μ gemäß

$$\operatorname{tg}\omega = \cos\beta \cdot \operatorname{tg}\alpha$$

und

$$\cos\mu = \sin\alpha \cdot \sin\beta$$

als Funktionen von α und β darstellbar sind, kann die Integration und damit die Berechnung von Γ durchgeführt werden.

D. Die induktive Herleitung der Geschwindigkeitsfunktion $-\frac{d\alpha}{dt} = \varphi(\alpha)$.

I. Ringfaserstruktur im Ausgangsfilm.

Statt bestimmte Ansätze für den Zusammenhang zwischen $-\frac{d\alpha}{dt}$ und α zugrunde zu legen und den daraus berechneten Ordnungsverlauf mit dem Experiment zu vergleichen, kann man auch aus der experimentell bestimmten Verteilung $J\alpha$ der Mizellrichtungen $-\frac{d\alpha}{dt} = \varphi(\alpha)$ ausrechnen. Die Rechnung setzt allerdings voraus, daß $-\frac{d\alpha}{dt}$ eine bestimmte, stetige Funktion von α ist und natürlich eine Netzstruktur vorliegt, also v gemäß

$$v = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} J\alpha \cdot \cos\alpha \cdot d\alpha}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} J_0 \cdot \cos\alpha \cdot d\alpha} \qquad (8)$$

gegeben ist.

Alle Mizellen, welche im ungedehnten Film mit der Faserachse einen Winkel von 0 bis α' einschließen, haben in gedehnten Filmen einen Winkel zwischen 0 und α, wobei wegen der Erhaltung der Gesamtzahl der Mizellen gelten muß:

$$\int_0^{\alpha} J\alpha \cdot d\alpha = \int_0^{\alpha'} J_0 \cdot d\alpha = J_0 \cdot \alpha'. \qquad (36)$$

Indem nun die Integration des experimentell bestimmten $J\alpha$ bis zu verschiedenen α-Werten durchgeführt wird, können zu allen diesen die zugehörigen α'-Werte berechnet werden. Es resultiert mithin rein experimentell

$$\alpha' = f(\alpha) = \frac{\int_0^{\alpha} J\alpha \cdot d\alpha}{J_0}. \qquad (36')$$

Die Werte von J_0 können wieder ohne vergleichende Intensitätsmessung gemäß

$$J_0 = \frac{2}{\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}} J\alpha \cdot d\alpha \qquad (9)$$

ermittelt werden, so daß schließlich resultiert:

$$\alpha' = \frac{\pi\int_0^{\alpha} J\alpha \cdot d\alpha}{2\int_0^{\frac{\pi}{2}} J\alpha \cdot d\alpha}. \qquad (37)$$

Die Beziehung gestattet, den Zusammenhang zwischen allen α'- und α-Werten graphisch darzustellen.

Für zusammengehörige Wertepaare von α' und α kann nun das Verhältnis der Funktionen $\varphi(\alpha)$ berechnet werden, denn es gilt:

$$\varphi(\alpha) : \varphi(\alpha') = J_0 : J\alpha. \qquad (38)$$

Betrachten wir nämlich in der Umgebung von α' ein Winkelintervall von Stäbchen, zu deren Durchlaufen eine bestimmte Zeit erforderlich ist, so wird die Breite des Intervalls proportional $\frac{d\alpha'}{dt} = \varphi(\alpha')$ sein. Beobachten wir zu einer Zeit,

[28]) Bezüglich der Begründung dieser Ableitung und der Bedeutung der auftretenden Größen siehe I. Mitteilung S. 219.

wo diese Stäbchengruppe in die Umgebung des Winkels α gekommen ist, so werden sie ein Intervall einnehmen, welches proportional $\frac{d\alpha}{dt} = \varphi(\alpha)$ ist[29]). Die Dichte an beiden Stellen steht im umgekehrten Verhältnis der Intervalle, also folgt die obige Beziehung.

Bei der praktischen Durchführung wird man nun von einem α_1' ausgehen. Durch Anwendung von (37) erhält man den zugehörigen α_1-Wert und durch (38) das Verhältnis $\varphi(\alpha_1) : \varphi(\alpha_1')$. Nun betrachten wir diesen α_1-Wert als einen neuen Ausgangswert α_2', bekommen mit diesem ein neues $\frac{\varphi(\alpha_2)}{\varphi(\alpha_2')}$ usw. Aus einer gemäß (37) gezeichneten Kurve gewinnt man also, wie Fig. 16 an-

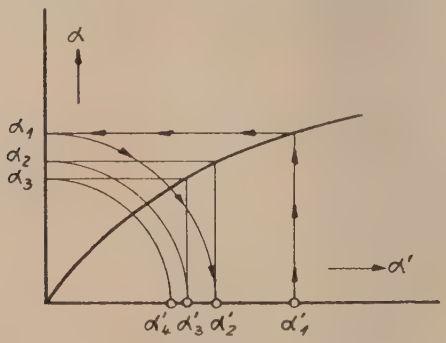


Fig. 16. Zur induktiven Herleitung der Geschwindigkeitsfunktion.

schaulich macht, eine Reihe von α'-Werten: α_1', α_2' ..., für welche die Beziehung (38) bei dieser Bezeichnung die Formeln liefert:

$$\varphi(\alpha_2') = \varphi(\alpha_1') \frac{J_0}{Ja_2'}$$

$$\varphi(\alpha_3') = \varphi(\alpha_2') \frac{J_0}{Ja_3'}$$

$$\varphi(\alpha_4') = \varphi(\alpha_3') \frac{J_0}{Ja_4'}.$$

Substituieren wir jede Gleichung in alle folgenden, so erhalten wir die Reihe:

$$\varphi(\alpha_2') = \varphi(\alpha_1') \frac{J_0}{Ja_2'}$$

$$\varphi(\alpha_3') = \varphi(\alpha_1') \frac{J_0}{Ja_2'} \cdot \frac{J_0}{Ja_3'}$$

$$\varphi(\alpha_4') = \varphi(\alpha_1') \frac{J_0}{Ja_2'} \cdot \frac{J_0}{Ja_3'} \cdot \frac{J_0}{Ja_4'}$$

oder

$$\varphi(\alpha_1') : \varphi(\alpha_2') : \varphi(\alpha_3') : \varphi(\alpha_4') = 1 : \frac{J_0}{Ja_2'} : \frac{J_0}{Ja_2'} \cdot \frac{J_0}{Ja_3'} : \frac{J_0}{Ja_2'} \cdot \frac{J_0}{Ja_3'} \cdot \frac{J_0}{Ja_4'}.$$

Aus der aufzusuchenden empirischen Beziehung hat man auf diesem Wege also bereits einige Punkte erhalten.

Nun beginnt man mit einem anderen α'-Wert und erhält eine zweite Reihe von $\varphi(\alpha')$-Verhältnissen. Das Verhältnis dieser Größen zu den der ersten Reihe ist aber unbekannt, und man muß daher — mit mehr oder weniger Sicherheit — den Maßstab der zweiten Reihe so wählen, daß sich die Punkte in die mittels der ersten Reihe allein gezeichnete Kurve so gut als möglich einfügen. Je mehr solcher Reihen man verwendet, desto geringer wird die Unsicherheit beim aufeinander Abpassen sein, und man wird schließlich eine einigermaßen gesicherte Kurve erhalten.

Experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitsfunktion für räumliche Unordnung im Ausgangsfilm.

Die Überlegungen sind ganz analog, nur ist (8) zu ersetzen durch (26), ferner (36) durch

$$\int_0^{\alpha} Ja \cdot \sin\alpha \cdot d\alpha = \int_0^{\alpha'} J_0 \cdot \sin\alpha \cdot d\alpha,$$

sowie (9) durch

$$J_0 = \int_0^{\frac{\pi}{2}} Ja \cdot \sin\alpha \cdot d\alpha.$$

Damit läßt sich der der Beziehung (37) entsprechende Zusammenhang zwischen α' und α angeben. Die Beziehung (38) schließlich geht über in

$$\varphi(\alpha) \cdot \sin\alpha : \varphi(\alpha') \cdot \sin\alpha' = J_0 : Ja,$$

wodurch der weitere Verlauf der Rechnung festgelegt ist.

Zusammenfassung.

1. Das große Interesse, welches der mizellaren Struktur der Zellulose zukommt, rechtfertigt eine eingehende Behandlung. In dieser Mitteilung werden im Anschluß an die früheren Arbeiten solche mizellaren Gebilde besprochen, in welchen auch in gequollenem Zustand die benachbarten Mizellen untereinander netzartig verhängt sind. In den Mittelpunkt der Betrachtung werden die Vorgänge bei der Deformation von Filmen und Fäden gestellt. Es handelt sich hier also um eine dynamische Untersuchungsmethode, indem das Objekt durch die Deformation eine Reihe von Zuständen durchläuft. So konnte man hoffen, die Wirkungen der mizellaren Struktur besser zu

[29]) Laufen 10 Soldaten mit einer vom jeweiligen Ort abhängigen Geschwindigkeit hintereinander, so wird der Abstand vom 1. zum 10. Soldaten proportional der Geschwindigkeit an der betreffenden Stelle sein. Auf ebener Straße wird sich die Reihe dehnen, auf schwierigem Terrain werden sich die Abstände verkleinern.

kennen als bei den statischen Untersuchungsethoden am unveränderten Objekt.

Es wird dargetan, daß große intermolekulare Kräfte die Voraussetzung für das Auftreten netzartiger Strukturen sind und daß Hand in Hand damit eine nur geringe „Gleichgewichts"-Quellbarkeit vorhanden ist. Wohl kann man durch Regeneration aus Lösungen netzartige Systeme erhalten, welche noch sehr viel Flüssigkeit einschließen (Hermans und de Leeuw), doch handelt es sich hier nicht um eine Gleichgewichtsquellung, sondern um einen Zwischenzustand im Verlauf der Entquellung.

2. Es wird gezeigt, daß man sich die Netze durch durchgehende Ketten von Mizellen zerlegt denken kann, welche durch querverbindende Mizellen zusammengehalten werden. Es werden zwei Typen herausgegriffen: das ideal lockere und das ideal dichte Netz. Das erstere verhält sich bei der Deformation so, als wären die Ketten von Mizellen einzeln vorhanden und nicht durch Verknüpfung mit benachbarten Ketten in ihrer Streckbarkeit behindert. Bei Annahme einer „Ordnung in kleinen Bereichen" ist zu erwarten, daß bei Anwesenheit von nicht zu viel Querverbindungen im Verhalten schon eine ziemliche Annäherung an diesen Typus auftritt. Bei Fehlen einer Ordnung in kleinen Bereichen wirken dagegen schon wenige Querverbindungen verhältnismäßig stark blockierend, d. h. es wird eine weitgehende Ausstreckung des Netzes verhindert und darüber hinaus erfolgt der Verlauf des Ordnungsvorganges nach anderen Gesetzmäßigkeiten wie bei schwach blockierten Netzen.

3. Speziell die lockeren Netze werden im Hinblick auf ihr Verhalten bei der Deformation einer eingehenden Betrachtung unterzogen. Die Behandlung erfolgt für zwei Arten von Ausgangsobjekten, nämlich für Ringfaserstruktur im Ausgangsfilm — also eine ebene Struktur — und für räumliche Unordnung im Ausgangsfilm.

In beiden Fällen werden folgende Berechnungen durchgeführt:

a) Die maximale Dehnbarkeit bei Annahme der Netzvorstellung. Es wird dann gezeigt, daß unter günstigen Umständen experimentell eine ziemliche Annäherung an die errechneten Maximalwerte erzielt werden kann, daß diese jedoch nur bei den nach Hermans hergestellten Fäden wesentlich überschritten werden.

b) Zusammenhang zwischen der experimentell festgestellten, nach erfolgter Dehnung noch vorhandenen Abweichung von der idealen Parallelrichtung der Mizellen und dem theoretisch zu erwartenden Dehnungsgrad. Der Sinn einer solchen Betrachtung liegt darin, daß die sich ergebende Endformel frei ist von speziellen Annahmen über den Zusammenhang zwischen der Drehungsgeschwindigkeit einer Einzelmizelle und ihrem Winkel mit der Dehnungsrichtung. Was in die Rechnung eingeht, ist lediglich die Annahme, daß die Mizellen nicht aneinander abzugleiten vermögen. Die Prüfung der Beziehung gestattet also frei von jeder speziellen Theorie zu entscheiden, ob ein Netz vorliegt oder nicht.

c) Berechnung des Ordnungsvorganges bei der Deformation. Dazu werden Funktionen eingeführt, welche den Zusammenhang zwischen der Drehungsgeschwindigkeit eines Kettengliedes (einer Mizelle) und seinem jeweiligen Winkel α mit der Dehnungsrichtung herstellen. In plausibler Weise ergibt sich der „Sinusansatz", welcher die Geschwindigkeit als proportional dem Sinus des genannten Winkels annimmt. Das in einer freien Kette am einzelnen Kettenglied wirksame Drehmoment ist nämlich im Mittel ebenfalls proportional diesem Sinus, so daß der Ansatz eine physikalische Begründung besitzt.

Bei dieser deduktiven Behandlung wird also unter Zugrundelegung bestimmter theoretisch begründeter Funktionen der Ordnungsverlauf bei der Deformation ausgerechnet, mit dem Ziele, einen späteren Vergleich mit dem Experiment durchzuführen. Es werden dabei Ausdrücke gewonnen, welche für jeden Dehnungsgrad die Verteilung der Mizellen auf die verschiedenen Richtungen angeben.

Neben dem Sinusansatz wird auch ein „vereinfachter Ansatz" diskutiert, in welchem an Stelle des Sinus der Winkel selbst genommen wird. Eine rohe Prüfung hat im Fall einer realen Ringfaserstruktur im Ausgangsfilm zu befriedigenden Resultaten geführt.

d) Neben dieser deduktiven wird auch eine induktive Behandlung in Aussicht genommen. In diesem Sinne wurde eine Methode umrissen, mit deren Hilfe es möglich ist, aus dem experimentell festgestellten Ordnungsverlauf den tatsächlich bestehenden funktionellen Zusammenhang zwischen dem Winkel α einer Mizelle mit der Dehnungsrichtung und ihrer Drehungsgeschwindigkeit auszurechnen. Da der induktive Weg jedoch nur als Methode der sukzessiven Näherung durchgeführt werden kann, wird man die Unterstützung durch den deduktiven Weg vorläufig nicht entbehren können.

e) Berechnung des zu erwartenden Verlaufes der Eigendoppelbrechung bei fortschreitender Dehnung.

* * *

Bei der Durchführung der in der Arbeit vorkommenden Integrationen hat mich Herr P. Platzek sehr wesentlich unterstützt, die numerischen Auswertungen wurden von diesem und Herrn R. Treer durchgeführt. Für diese wertvolle Hilfe sei beiden Herren auch hier mein bester Dank ausgesprochen!

Bemerkung zum mizellaren Aufbau der Hydratzellulosegele.

Von P. H. Hermans (Breda-Ginneken). (Eingegangen am 19. Juni 1938.)

In einer Reihe von Arbeiten[1]) haben wir neuerdings versucht, einen Beitrag zu liefern zu dem Problem des Feinbaues der Hydratzellulosegele, ausgehend von Betrachtungen über den Deformationsmechanismus dieser Gele.

Wir haben dabei die Vorstellung der „Fransenmizelle" besonders hervorgehoben und eine auf sie gegründete Theorie der Netzstruktur, der Quellung und des elastischen Verhaltens dieser Gele zu entwickeln versucht.

Die elastischen Eigenschaften konnten dabei auf eine im Prinzip analoge Weise gedeutet werden, wie man neuerdings die Elastizität hochelastischer Substanzen, wie die des Kautschuks deutet. Dieses Bild der Fransenmizelle wurde wohl zuerst von Gerngroß und Mitarbeitern, und zwar in Verbindung mit Gelatinegelen, klar formuliert und ausgearbeitet, in ähnlicher Weise zur Erklärung deren mechanischen Eigenschaften angewandt und dann auch mit Erfolg auf den Kautschuk übertragen.

Obgleich wir in unserer II. Mitteilung die genannten Autoren in Verbindung mit der Fransenmizelle zitiert haben, sehen wir uns, nach erneuter Durchsicht der schönen Arbeit von O. Gerngroß, K. Herrmann und R. Lindemann [diese Zeitschrift **60**, 276 (1932)], auf die uns Herr Prof. Dr. G. van Iterson jr., Delft, brieflich freundlichst hinwies, veranlaßt, noch einmal besonders die ins Auge fallende Analogie unserer Anschauungen mit denen von Gerngroß und Mitarbeitern hervorzuheben. Man könnte erstere sogar als eine dem speziellen Sachverhalt angepaßte konsequente Übertragung der Ansichten dieser Autoren auf die Zellulose bezeichnen.

Wir wollen hiermit nicht nur die Arbeiten von Gerngroß und Mitarbeiter in vollem Umfange würdigen, sondern zugleich auf die offenbar mögliche Vereinheitlichung der theoretischen Anschauungen über den Aufbau der Gele so verschiedener hochmolekularer Substanzen noch einmal nachdrücklich hinweisen und die sich nunmehr wohl ergebende Wahrscheinlichkeit betonen, daß diese Betrachtungen auch bei der Erforschung mancher anderer Gele die volle Aufmerksamkeit verdienen und einen guten theoretischen Leitfaden darstellen dürften.

[1]) Kolloid-Z. **81**, 143, 300 (1937); **82**, 58; **83**, 71 (1938).

Strukturmechanik zähelastischer Continua, II.

Ein wellenmechanisches Theorem der Turbulenz.

Von H. Umstätter, Ploesti (Rumänien). (Eingegangen am 17. Mai 1938.)

Vor zwei Jahren wurde auf hydrodynamischem Wege gezeigt[1]), daß sich Tangentialstörungen in Maxwell'schen Systemen mit endlicher Geschwindigkeit senkrecht zur Ebene der Schubverformung in Form einer kompressionslosen Scheerungswelle fortpflanzen. Da hierbei die auftretenden Schubspannungen nach Maxwell[2]) zeitabhängig sind, treten intralaminare Schubspannungsdifferenzen auf, die zu einer Querverformung der Lamellen und damit zum Auftreten von Turbulenz Anlaß geben.

Wenn diese Auffassung mehr sein soll als eine Hypothese zur Erklärung des paradoxen Verhaltens der turbulenten Strömungen, so müßte sie auch eine quantitative Darstellung der von Wo. Ostwald[3]) und seiner Schule aufgefundenen Phänomenologie der Strukturviskosität und anomalen Turbulenz erlauben.

In Entwicklung dieses Programmes ist es zunächst nötig, der klassischen Maxwell'schen Gleichung jene Verallgemeinerung zu geben, die

[1]) H. Umstätter, Kolloid-Z. **75**, 136 (1936).

[2]) J. Cl. Maxwell, Philos. Mag. J. Sci. **133** (1868).

[3]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **68**, 212 (1934).

iner unmittelbaren Nachprüfung zugänglich ist. Die klassische Form der Maxwell'schen Gleichung gilt streng nur für zweidimensionale Gebilde oder solche Continua, in denen von einer endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit abgesehen werden darf. Sobald aber ein Kontinuum von solcher Ausdehnung betrachtet wird, bei der die endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit nicht mehr vernachlässigt werden kann, muß mit einer Abweichung zwischen Theorie und Experiment gerechnet werden, wie dies in der Tat häufig beobachtet wurde. In solchen Fällen treten die Schubspannungen nicht in allen Schichten gleichzeitig auf, sondern in den dem Störungsherd benachbarten Wandschichten später als in den entfernteren Kernschichten der Strömung. Dadurch beginnt auch die Datierung der für jede Einzelschicht geltenden klassischen Maxwell-Gleichung zu einem anderen Zeitpunkt. Es hat demnach jede Einzelschicht der Strömung ihre eigene Zeitrechnung.

Um nun zu einer vom Bezugssystem unabhängigen Zeitrechnung zu gelangen, muß folgende Transformation vorgenommen werden.

Betrachten wir zwei Koordinatensysteme, von denen eines bewegt, das andere ruhend gedacht sei. (Die Größen der Länge und Zeit seien im bewegten System ohne Index, im ruhenden System mit einem Strich als Index gekennzeichnet.) Eine Störung, welche nach der positiven Y-Achse fortschreitet, pflanzt sich mit der Geschwindigkeit c fort, so daß folgende Gleichung gilt:

$$y = ct, \tag{1}$$

worin y die zurückgelegte Wegstrecke und t die Zeit, die hierzu beansprucht wurde, bedeuten. Da dieselbe Störung sich auch im ruhenden System mit der gleichen Geschwindigkeit ausbreiten soll, gilt hier folgende Gleichung:

$$y' = ct'. \tag{2}$$

Diejenigen Störungen, die Gleichung (1) erfüllen, sollen auch Gleichung (2) erfüllen. Dies ist der Fall, wenn allgemein

$$(y'—ct') = (y—ct)\,\alpha \tag{3}$$

erfüllt ist. Hierin ist α eine Umrechnungskonstante. Ein ganz analoges Resultat erhält man, wenn man Vorgänge auf der negativen Seite der Koordinatensysteme betrachtet.

$$(y' + ct') = (y + ct)\,\beta. \tag{4}$$

Addiert man die beiden Gleichungen, so erhält man:

$$y'—ct' + y' + ct' = \alpha y—c\alpha t + \beta y + \beta ct$$

$$y' = y\,\frac{(\alpha+\beta)}{2} — ct\,\frac{(\alpha—\beta)}{2}.$$

Subtrahiert man die Gleichungen (3) und (4) voneinander, so erhält man:

$$y'—ct'—y'—ct' = \alpha y + \alpha ct—\beta y—\beta ct$$

$$ct' = ct\,\frac{(\alpha+\beta)}{2} — y\,\frac{(\alpha—\beta)}{2};$$

setzt man einfachheitshalber für

$$\frac{(\alpha+\beta)}{2} = a \quad \text{und} \quad \frac{(\alpha—\beta)}{2} = b,$$

so wird

$$y' = ay—bct$$
$$ct' = act—by \tag{5}$$

und für $y = 0$ wird

$$ay = bct;$$

verschiebt sich das eine Bezugssystem gegenüber dem anderen mit der Relativgeschwindigkeit v, so wird

$$v = bc/a = y/t \tag{5a}$$

zur Zeit $t = 0$ wird Gleichung (5)

$$y' = ay—bct = ay \tag{6}$$

für beliebig kleine y' wird auch y beliebig klein, da dy nicht geringere als molekulare Dimensionen annehmen kann, es wird daher $dy' = dy$ und daher

$$dy = 1/a. \tag{6a}$$

Substituiert man in den Gleichungen (5) für $t = 0$ auch die Gleichung (6), so wird

$$y' = ay — \frac{b^2 y}{a}$$

$$y' = a(1—v^2/c^2)y$$

und wegen (5a) für y als Einheit wird $y' = dy'$ oder

$$dy' = a(1—v^2/c^2)$$

oder wegen (6a)

$$1/a = a(1—v^2/c^2)$$

bzw.

$$a = \frac{1}{\sqrt{1—v^2/c^2}}, \tag{7}$$

oder wegen Gleichung (6)

$$b = av/c = \frac{v}{c\sqrt{1—v^2/c^2}}.$$

Setzt man diesen Wert in die Gleichung (5) ein, so erhält man

$$t' = \frac{(t—vy/c^2)}{\sqrt{1—v^2/c^2}} \tag{8}$$

und wegen Gleichung (4)

$$t' = \frac{(1—v/c)}{\sqrt{1—v^2/c^2}}\,t, \tag{9}$$

oder für

$$y' = \frac{(y—vt)}{\sqrt{1—v^2/c^2}}. \tag{9a}$$

Dies ist nichts anderes[4]) als die Lorenz-Trans-

[4]) A. Einstein, Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie (Braunschweig 1922).

formation der Zeit, von der wir wissen, daß sie ganz allgemein gilt, auch wenn nicht, wie hier die beiden Y-Achsen zusammenfallen oder die Translationsgeschwindigkeit die Richtung dieser Achsen aufweist. Man kann die Lorenz-Transformation daher auch für Tangentialverschiebungen anwenden. Setzt man die auf diese Weise gewonnene, vom Bezugssystem unabhängige Zeit in die klassische Maxwell'sche Gleichung[5]) ein, so erhält man aus

$$F = E\tau\, ds/dt + Ce^{-t'/\tau}, \qquad (10)$$

worin F Spannung, E Scheerelastizität, τ Relaxationszeit, ds/dt Verformungsgeschwindigkeit und C eine Konstante bedeuten, folgende Beziehung

$$F = E\cdot\tau\cdot ds/dt + C\cdot e^{-\frac{t\,(1-v/c)}{\tau\cdot\sqrt{1-v^2/c^2}}}. \qquad (10)$$

Diese Gleichung sagt aus, daß die zähelastischen Spannungen auch exponentiell abklingen mit der Zeit, doch ist die Relaxationszeit, die sich aus einer Auswertung dieser Gleichung errechnet, nicht mehr gleich derjenigen, welche man nach der klassischen Gleichung erhält, sondern es besteht folgende Beziehung:

$$1/\tau' \cdot = \frac{(c-v)}{\tau\cdot\sqrt{c^2-v^2}}, \qquad (10\,a)$$

d. h. die Relaxationszeit ist abhängig von der Verformungsgeschwindigkeit, und zwar wird sie im Strukturgebiet mit wachsender Geschwindigkeit größer. Es ist interessant, daß diese Möglichkeit auch schon von Maxwell[6]) selbst vorausgesehen wurde. Je höher also die Verformungsgeschwindigkeit, desto länger dauert es, bis die Spannungen auf den e-ten Teil ihres Anfangswertes abgeklungen sind. Da nun bei Spannungsmessungen mit variabler Geschwindigkeit die Relaxationszeit inkonstant ist, muß das klassische Relaxationsgesetz versagen. Der Einfluß der Geschwindigkeit und damit die Abweichungen sind dabei um so größer, je kleiner die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Störungswelle ist und je größere Schichtdicken man zur Messung verwendet [siehe Formel (9a)]. So erklärt sich die Tatsache, daß die klassische Maxwell'sche Gleichung an Baumwollgelbsolen, die in Kapillaren von Wo. Ostwald vermessen wurden, bestätigt werden konnte, während sie an Zelluloselösungen, die von Philipoff[7]) in einem Hochfrequenzapparat untersucht wurden, versagte. (In der Kapillare geringe Geschwindigkeitsänderungen neben geringen Schichtdicken, in dem genannten Hochfrequenzapparat große Geschwindigkeitsänderungen bei allerdings nur wenig größeren Schichtdicken.) Diese Formel ist zur Prüfung der Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität nicht geeignet, da sie unter der Voraussetzung einer konstanten Verformungsgeschwindigkeit integriert wurde, während die Geschwindigkeitsverteilung in dreidimensionalen Schichten nicht linear verläuft. Um zu einer Formel für die Geschwindigkeitsverteilung zu gelangen, berechnen wir zunächst die intralaminaren Schubspannungsdifferenzen, die dieses variable Geschwindigkeitsgefälle verursachen.

Die Spannung in einer bestimmten Schicht zur Zeit t ist gegeben durch die Beziehung (10). Betrachtet man die Spannung nach dem beliebig kurzen Zeitintervall dt, so wird die Spannung gegeben sein durch folgende Beziehung

$$F_t - dF = E\cdot\tau\cdot ds/dt + C\cdot e^{-\frac{(t+dt)\,(c-v)}{\tau\cdot\sqrt{c^2-v^2}}}; \qquad (10\,b)$$

in einem ebenso kurzen Zeitintervall vorher ist die Spannung

$$F_t + dF = E\cdot\tau\cdot ds/dt + C\cdot e^{-\frac{(t-dt)\,(c-v)}{\tau\cdot\sqrt{c^2-v^2}}}; \qquad (10\,c)$$

subtrahiert man die beiden Gleichungen voneinander, so erhält man

$$2\,dF = C\cdot e^{-\frac{t\,(c-v)}{\tau\cdot\sqrt{c^2-v^2}}}\left(e^{\frac{dt\,(c-v)}{\tau\sqrt{c^2-v^2}}} - e^{-\frac{dt\,(c-v)}{\tau\sqrt{c^2-v^2}}}\right),$$

oder wegen $e^x - e^{-x} = 2\,sh\,x$

$$dF = C\cdot e^{-\frac{t\,(c-v)}{\tau\sqrt{c^2-v^2}}}\cdot sh\,\frac{dt\,(c-v)}{\tau\sqrt{c^2-v^2}}; \qquad (11)$$

bedenkt man nun, daß die Störung während der beliebig kurzen Zeit dt die beliebig kurze Schichtdicke dy zurücklegt und daher $dt = dy/c'$ ist, so folgt aus (11)

$$dF = C\cdot e^{-\frac{t\,(c-v)}{\tau\sqrt{c^2-v^2}}}\cdot sh\,\frac{dy\,(c-v)}{c'\,\tau\cdot\sqrt{c^2-\tau^2}}; \qquad (11\,a)$$

da in dieser Gleichung sowohl dF als auch C die gleiche Dimension haben und eine Substanz nur eine Viskositätskonstante haben soll, so wird, wenn wir definitionsgemäß schreiben

$$p = \eta\cdot dv/dy \qquad (12)$$

$$dv = \Delta v\cdot e^{-\frac{t\,(c-v)}{\tau\sqrt{c^2-v^2}}}\cdot sh\,\frac{dy\,(c-v)}{c'\,\tau\sqrt{c^2-v^2}} \qquad (11\,b)$$

die Geschwindigkeitsverteilung von der linearen abweichen und einen sinus hyperbolikus-artigen Verlauf annehmen. Es versteht sich von selbst, daß die Abweichung von der linearen Geschwindigkeitsverteilung um so größer sein wird, je größer das Argument der Sinusfunktion ist. Dieses Argument hängt außer von v auch von c' ab. Für

[5]) H. Umstätter, Kolloid-Z. **70**, 174 (1935).
[6]) Siehe Fußnote 2.
[7]) W. Philipoff, Physik. Z. **35**, 884 (1935).

$= c'$ ist das Argument und damit die Geschwindigkeitsänderung 0, d. h. wir haben lineare Geschwindigkeitsverteilung. c' ist die Phasengeschwindigkeit der Störungswelle, die in inhomogenen Systemen von der Gruppengeschwindigkeit verschieden ist. Wie wir später sehen werden, ist sie bei Scheerungswellen kleiner als die Gruppengeschwindigkeit. Daraus ergibt sich, daß die anomale Geschwindigkeitsverteilung ein typisches Attribut der Inhomogenität der Substanz ist. Es ist bemerkenswert, daß sich die Geschwindigkeitsverteilung nicht momentan, sondern erst allmählich einstellt. Dividiert man auch die Gleichung (10) durch die Viskosität der Substanz, so erhält man auch dort

$$v_t = v_\infty + (v_0 - v_\infty)\, e^{-\frac{t\,(c-v)}{\tau\sqrt{c^2-v^2}}}; \qquad (13)$$

Dividiert man die Gleichung (11b) durch Gleichung (13), so erhält man für $\Delta v = (v_0 - v_\infty)$

$$\frac{dv}{v_t - v_\infty} = \frac{(v_0 - v_\infty)\, e^{-\frac{t\,(c-v)}{\tau\sqrt{c^2-v^2}}} \cdot sh\,\frac{dy\,(c-v)}{c'\tau\sqrt{c^2-v^2}}}{(v_0 - v_\infty)\, e^{-\frac{t\,(c-v)}{\tau\sqrt{c^2-v^2}}}},$$

oder

$$\frac{dv}{v_t - v_\infty} = sh\,\frac{dy\,(c-v)}{c'\tau\sqrt{c^2-v^2}}$$

und integriert

$$v_y = v_\infty + (v_t - v_\infty)\, e^{sh\,\frac{y\,(c-v)}{c'\tau\sqrt{c^2-v^2}}} \qquad (14)$$

Trägt man die für verschiedene y-Werte nach dieser Formel errechneten v_y-Werte in ein Koordinatensystem, so erhält man die Geschwindigkeitsverteilung über einen Spalt. Man ersieht sofort, daß für kleine Argumente der Hyperbelfunktion wegen $e^x = 1 + x$ die Formel (14) sich vereinfacht zu

$$v_y = v_t + (v_0 - v_\infty)\, sh\,\frac{y\,(c-v)}{c'\tau\sqrt{c^2-v^2}}. \qquad (14\,a)$$

Zeichnet man das Geschwindigkeitsspektrum nach dieser Näherungsformel, so erhält man einen wesentlich sanfteren Verlauf als nach Formel (14). Die Äste schmiegen sich nicht so stark an die Wände als bei großen Argumenten (Fig. 1). In der Kapillare ist zu berücksichtigen, daß an Stelle von $y = 2r$ zu setzen ist und an Stelle von $v = \frac{y \cdot F}{\eta} + C$ folgender Ausdruck gesetzt werden muß, $v = \frac{r^2 P}{4 L \eta} + C$. Berücksichtigt man nun, daß $sh^2 x/_2 = ch\, x - 1$ ist, so wird aus Formel (14)

$$v_r = v_\infty + (v_t - v_\infty)\, e^{ch\,\frac{r\,(c-v)}{c'\tau\sqrt{c^2-v^2}} - 1}, \qquad (15)$$

Fig. 1. Geschwindigkeitsverteilung in einem Spalt im Strukturbereich und Laminarbereich.

oder für kleine Argumente von ch vereinfacht

$$v_r = v_\infty + (v_t - v_\infty)\, ch\,\frac{r\,(c-v)}{c'\tau\sqrt{c^2-v^2}}. \qquad (15\,a)$$

Zeichnet man das Stromprofil nach diesen beiden Formeln, so erhält man hyperbolische Kosinuslinien (Kettenlinien) mit mehr oder minder abgegeflachter Stirn, von denen die reine Kettenlinie nach (15a) gezeichnet eine auffallende Ähnlichkeit hat mit dem von Kroepelin mittels Pitot-Röhren gefundenen Stromprofil an Gelatinelösungen. Das Stromprofil im Bereiche kleiner Geschwindigkeiten ist daher bei anomalen kolloiddispersen Systemen keine Parabel, sondern eine Kettenlinie und daher grundsätzlich verschieden von dem normalen Strömungsprofil bei molekulardispersen Systemen. Da wir nun die Geschwindigkeitsverteilung kennen, ist es möglich auch die Newton'sche Definitionsgleichung zu integrieren, indem man in den Gleichungen (10) und (11) statt $F = yp$ und statt $dF = y \cdot dp$ setzt. Man erhält dann:

$$\frac{dp}{p_t - \frac{\eta v_\infty}{y}} = \frac{\frac{\eta(v_0 - v_\infty)}{y} \cdot e^{-\frac{t(c-v)}{\tau\sqrt{c^2-v^2}}} \cdot sh \frac{dy(c-v)}{c'\tau\sqrt{c^2-v^2}}}{\frac{\eta(v_0 - v_\infty)}{y} e^{-\frac{t(c-v)}{\tau\sqrt{c^2-v^2}}}},$$

oder integriert

$$p = p_\infty + (p_t - p_\infty)\, e^{sh \frac{y(c-v)}{c'\tau\sqrt{c^2-v^2}}}, \qquad (16)$$

oder, da wir das Verhältnis $p \cdot y/v$ als die scheinbare Viskosität bezeichnen

$$\eta_s = \eta_\infty + (\eta_t - \eta_\infty)\, e^{sh \frac{y(c-v)}{c'\tau\sqrt{c^2-v^2}}}. \qquad (16a)$$

Diese Formel gibt den Verlauf der scheinbaren Viskosität als Funktion der Geschwindigkeit im Bereiche kleiner Geschwindigkeiten wieder. Wird jedoch v gleich oder größer als c, so tritt im Argument der Sinusfunktion die imaginäre Einheit auf, und die Formel entzieht sich zunächst der (reellen) Prüfbarkeit. Da nun für $v = c'$ die hyperbolische Sinusfunktion i enthält und $sh\ ix = i \sin x$ ist, so ist in diesem Punkte die Geschwindigkeitsverteilung weder linear noch eine Hyperbelfunktion der Querschnittskoordinaten, sondern eine Kreisfunktion. Es treten Wirbel auf. Um zu einer reellen Darstellung dieser Verhältnisse zu gelangen, setzt man die allgemeine Schwingungsgleichung an:

$$A = A_0 \cdot e^{i\,2\pi t'/T}, \qquad (16b)$$

worin A Elongation, A_0 Amplitude der Schwingung, i imaginäre Einheit und $2\pi/T$ die sog. Kreisfrequenz der Schwingung bedeuten. Bildet man auch hier die Amplitudendifferenz zwischen zwei um dt zeitlich auseinanderliegenden Elongationen, so erhält man analog zu (11) folgende Beziehung:

$$dA = A_0 \cdot e^{i\,2\pi t'/T} \cdot sh\, i\, 2\pi\, dt'/T;$$

multipliziert man diese Gleichung mit der Scheerelastizität, so erhält man auf der linken Seite eine Spannungsdifferenz

$$E \cdot dA = dF = E \cdot A_0 \cdot e^{i\,2\pi t'/T} \cdot sh\, i\, 2\pi\, dt'/T, \qquad (17)$$

dies ist die durch die Störungswelle hervorgerufene intralaminare Schubspannungsdifferenz. Diese muß gleich sein der durch Formel (11) ausgedrückten Spannungsdifferenz:

$$EA_0 e^{i\,2\pi t'/T} \cdot sh\, i\, 2\pi\, dt'/T = C \cdot e^{-\frac{t(c-v)}{\tau\sqrt{c^2-v^2}}} \cdot sh \frac{dy(c-v)}{c'\tau\sqrt{c^2-v^2}};$$

führt man auch hier für t' die Lorenz-Transformation durch, so heben sich die Transformationsfaktoren weg. Nimmt man nun noch an, daß $C = E \cdot A_0$ wird, was bei Beanspruchung bis an die Fließ- oder Streckgrenze der Fall ist, so wird

$$i = -T/2\pi \cdot \tau. \qquad (17a)$$

Es ist nun auch hier interessant zu sehen, wie die imaginäre Einheit sich gerade für die Annahme einer Beanspruchung bis an die Streckgrenze reell ausdrücken läßt, und gerade in diesem Augenblicke die Hyperbelfunktion in eine Kreisfunktion umklappt. Ferner ergibt sich, daß in dem Augenblicke, wo v größer wird als c, die imaginäre Einheit auftritt, deren reeller Wert selbst negativ ist, wodurch das Argument der Sinusfunktion wieder positiv bleibt und von neuem ansteigt. Die Formel (16a) geht dann über in

$$\eta_s = \eta_\infty + (\eta_t - \eta_\infty) \cdot e^{sh \frac{2\pi y(v-c)}{c'\,T\sqrt{v^2-c^2}}} \qquad (18)$$

Die beiden Formeln (16a) und (18) gewähren einen tiefen Einblick in das Wesen der Turbulenz. Die Turbulenz ist eine schwingende Strömung. Vor aussetzung hierfür ist, wie für alle Schwingungen nach Barkhausen eine negative Charakteristik; diese Voraussetzung ist erfüllt durch die Maxwell'sche Gleichung, welche einen negativen Verlauf (Abklingen der Spannungen) aufweist. Wann jedoch diese Schwingungen kreisförmig oder harmonisch werden, hängt von dem Augenblick ab, wo kinetische und potentielle Energieform einander gleich werden. Daß dies im Momente des Eintritts der Turbulenz der Fall ist, kann auf folgende Weise gezeigt werden.

Die kinetische Energie einer Bewegung ist $mv^2/_2$ bei einer Wellenbewegung ist $v = dA/dt$ da aber

$$A = A_0 \sin t \cdot 2\pi/T \cdot e^{-\delta t}$$

folgt für

$$dA/dt = \frac{2\pi \cdot A_0}{T} \cdot \cos t \cdot 2\pi/T \cdot e^{-2.\delta.t}$$

und daraus

$$mv^2/_2 = m \cdot \frac{4 \cdot \pi^2}{2 \cdot T^2} \cdot A_0^2 \cos^2 t \cdot 2\pi/T \cdot e^{-2.\delta.t}$$

die kinetische Energie einer Bewegung ist $Ao \cdot b$ da aber $b = dv/dt$ ist, folgt für

$$dv/dt = -\frac{4 \cdot \pi^2}{T^2} \cdot A_0 \sin t \cdot 2\pi/T \cdot e^{-\delta.t};$$

da nun kinetische und potentielle Energie entgegengesetztes Vorzeichen haben, folgt für die Gesamtenergie

$$E' = \frac{m \cdot 2\pi^2 \cdot A_0^2}{T^2} (\cos^2 t \cdot 2\pi/T + \sin^2 t \cdot 2\pi/T)\, e^{-2\delta.t}, \qquad (19)$$

da nun $\sin^2 x + \cos^2 x = 1$ ist, folgt für

$$E' = m \cdot 2\pi^2 \cdot A_0^2/T^2 \cdot e^{-2\delta.t}. \qquad (19a)$$

Bei den Reibungsschwingungen tritt nun nach immer kleiner werdender Geschwindigkeit, wie wir gesehen haben, für $v = c$ die imaginäre Einheit auf als Argument. Berücksichtigt man, daß $\sin ix = \frac{sh\, x}{i}$ und $\cos ix = ch\, x$ und $i^2 = -1$ ist

so wird aus Formel (19)

$$E' = \frac{m \cdot 2\pi^2 \cdot A_0^2}{T^2} (ch^2 t \cdot 2\pi/T - sh^2 t \cdot 2\pi/T) \cdot e^{-2\delta \cdot t} . \quad (19\,b)$$

Da auch $ch^2x - sh^2x = 1$ ist, kommt auch für nicht harmonische Schwingungen die Formel (19a) heraus. Die Gesamtenergie der Reibungsstörungen ist also unabhängig von der Bewegungsform der Teilchen. Interessant ist jedoch, daß im Struktur- und Laminargebiet die Differenz aus kinetischer und potentieller Energie proportional der Gesamtenergie der Störung ist, während im Turbulenzgebiet die Summe aus kinetischer und potentieller Energie proportional der Gesamtenergie ist. Das bedeutet aber, daß die Wirbelbewegung eine harmonische Schwingung ist, in der kinetische und potentielle Energie gleich sind. Die Formel (19b) zeigt ferner, daß für kleine Argumente der Hyperbelfunktionen der cosinus hyperbolicus gleich 1, der Sinus hyperbolicus aber gleich 0 wird. Da die Argumente aber nur im Laminargebiet genügend klein sind, so ist nur dort das Gesetz der Äquivalenz von kinetischer und mechanischer Energie in jedem Augenblick erfüllt. Sonst, d. h. im Strukturgebiet, wird immer etwas potentielle Energie in Form von zähelastischen Spannungen in der Struktur des Kontinuums aufgespeichert, die erst allmählich abklingt und sich in kinetische oder Wärmeenergie verwandelt. Da nun die Gesamtenergie der Störung von der Bewegungsform unabhängig ist und diese der Gesamtenergie der eingeprägten mechanischen Störung gleich sein muß, so folgt, daß beide bis auf den dimensionslosen Faktor $e^{-2\delta t}$ in Gleichung (19a) bzw. $e^{-t/\tau}$ gleich sein müssen oder

$$-2\,\delta\,t = -t/\tau$$

oder

$$2\,\delta = 1/\tau \quad (20)$$

oder wegen Formel (17a)

$$2\,\pi\,i/T = -\delta, \quad (20a)$$

d. h. die Relaxationszeit entspricht der doppelten reziproken Dämpfungsziffer im Strukturbereich, und die Dämpfungsziffer entspricht der mit der imaginären Einheit multiplizierten Kreisfrequenz der Wirbel. Die Relaxationszeit ist also um so kürzer, je größer die Dämpfungsziffer ist, und die Wirbel sind um so langsamer, je größer die Dämpfungsziffer ist. Da die Relaxationszeit der klassischen Formel wegen Formel (10a) mit steigender Geschwindigkeit zunimmt, muß die Dämpfungsziffer abnehmen. Man denke sich in einem statistischen Gleichgewicht das kolloide Teilchen eingebettet in das molekulardisperse System. Die Moleküle führen dann kinetische Wärmebewegungen aus, die wellenmechanisch als Wellen beschrieben werden können, das Kolloid führt nur die langsamere Brown'sche Bewegung aus. Die kinetischen Wärmebewegungen in der Nähe des Kolloids werden abgebremst, was wellenmechanisch als Amplitudenverringerung oder Dämpfung ihren mathematischen Ausdruck findet. Bei Erhöhung der Geschwindigkeit wird der kinetische Anteil der Gesamtenergie gemäß Formel (19b) auf Kosten des potentiellen vergrößert, was wellenmechanisch in der Verringerung des Dämpfungsdekrementes (welches ja das Verhältnis von potentieller zu kinetischer Energie darstellt) ausgedrückt wird. Strukturzerstörung und Solvathüllenabscheerung bestehen daher in einer Mobilisierung der durch das Kolloid immobilisierten Lösungsmittelmoleküle und sind daher nur anschaulich verschieden, dem Wesen nach aber identisch.

Um nun einen Begriff von dem Verlauf der Kurven zu bekommen, die man nach Gleichung (16a) und (18) erhält, soll zunächst die variable Größe c', die Phasengeschwindigkeit eliminiert werden, welche zum Unterschiede von der Gruppengeschwindigkeit c, die in die Lorenz-Transformation einging, durch die Dispersion unterschieden ist. Dispersion ist ein Attribut der Systeme mit ausgeprägter Eigenfrequenz. Wir wollen daher zunächst die Eigenfrequenzen der Wellengleichung, welche im ersten Teil dieser Arbeit abgeleitet wurde (Nr. 8) berechnen. Es war

$$\frac{d^2l}{dy^2} = \frac{\eta \cdot d^2{}_1 \cdot d}{\varrho \cdot dy^2} \cdot dt. \quad (21)$$

Führt man an Stelle der Viskosität, die der Messung direkt zugängliche Schubkraft nach der Newton'schen Definitionsgleichung ein, so erhält man mit Rücksicht auf

$$p = \eta \cdot dv/dy$$

$$\frac{dy^2}{dt^2} = \frac{dy \cdot p}{ds \cdot \varrho}, \quad (21\,a)$$

da für diese Gleichung wie für jeden Wellenvorgang die allgemeine Wellengleichung gelten soll, folgt wegen

$$c' = \lambda/T = 2\,r\pi/T \quad (22)$$

$$2\,\pi/T = \frac{dy}{r\,ds}\sqrt{\frac{p}{\varrho}}, \quad (23)$$

worin $2\,\pi/T$ die Kreisfrequenz der Schwingung, r die Amplitude, p die Schubkraft sowie ϱ die Dichte des schwingenden Systems bedeuten. Die Größe dy/ds ist eine dimensionslose Formkonstante des Systems. Berücksichtigt man, daß für $c' = c$ r den Wirbelradius bedeutet, so ist

$$y = n\,r, \quad (24)$$

da ja ein Spalt nur ganze Wirbel aufnehmen kann. Setzt man diesen Wert in die Gleichung (23) ein, so erhält man

$$\omega = \frac{f \cdot n}{y} \sqrt{\frac{p}{\varrho}}, \qquad (25)$$

die Gleichung der Wirbelströmung, die besagt, daß die Kreisfrequenz einer turbulenten Strömung proportional ist der Quadratwurzel aus dem Quotienten der Schubkraft durch Dichte, und umgekehrt proportional ist der Spaltbreite, ferner, daß die Strömung neben der Grundfrequenz auch Oberschwingungen enthalten kann. Das Ergebnis ist ein vollständiges Analogon zur Gleichung der schwingenden Saite. An Stelle der Frequenz steht hier die Kreisfrequenz, an Stelle der Spannung der Saite die ihr dimensionsgleiche Schubkraft, an Stelle der Saitenlänge steht hier die Spaltbreite. Der einzige prinzipielle Unterschied besteht hier in dem Auftreten des Formfaktors f, welcher aber bei molekulardispersen Systemen, ebenso wie bei der Saitenschwingung nahezu gleich 1 wird. Die Kreisfrequenz der Wirbel ist demnach um so niedriger, je mehr die Form der Teilchen von der Kugelform abweicht. Dem Vorhandensein von Obertönen bei Saitenschwingungen entspricht hier das Auftreten von Wirbeln mit verschiedenem Radius. Ebenso wie der Gehalt an Obertönen bei Saiten oder ihre Klangfarbe von der Art und Stelle des Anschlags abhängt, so muß auch die Zahl und Größe der Wirbel höherer Ordnung von der Art und Stelle des Einlaufs abhängen. Ebenso wie die Klangfarbe verschieden ist, ob man mit rauhem oder glattem Bogen anstreicht, so wird auch der Gehalt an Wirbeln höherer Ordnung von der Rauhigkeit der Berandung abhängen. Der Grundton ist jedoch immer durch die Formel (25) festgelegt und von den darin enthaltenen Faktoren, Schichtdicke und Schubkraft, abhängig. Dies ist dann die Eigenfrequenz der Wellengleichung. Demnach sind die Wirbelbewegungen durchaus nicht so unregelmäßig, wie dies auf den ersten Blick erscheinen mag, sondern gehorchen ebenso den wellenmechanischen Gesetzen wie alle übrigen Schwingungsvorgänge. Dies ist an sich nicht erstaunlich, da schließlich jeder Bewegungsvorgang, mag er noch so kompliziert sein, sich als Schwingungsvorgang auffassen und darstellen läßt.

Daraus geht hervor, daß jedes Kontinuum eine durch seine Struktur bedingte charakteristische Eigenfrequenz aufweist. Wir wissen nun, daß in einem System, das eine ausgeprägte Eigenfrequenz zeigt, stets Dispersion auftritt. Die Dispersion hat zur Folge, daß der in einem bestimmten Augenblick herrschende Schwingungszustand auf die Dauer nicht bestehen kann, wei die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der We lenlänge abhängt. Die Partialwellen laufen dar zeitlich auseinander und wir gelangen zu ein Interferenzerscheinung, bei der zwei Wellenzü von wenig verschiedener Wellenlänge und sel geringem Unterschied in der Fortpflanzungsg schwindigkeit aufeinander einwirken, die beid Wellen haben dann folgende Elongationen

$$x = r \cdot \sin 2\pi \cdot (t/T - y/\lambda)$$

und

$$x' = r \cdot \sin 2\pi \cdot (t/T' - y/\lambda'),$$

setzt man nun entsprechend Gleichung (22) f

$$c = \lambda/T \text{ und für } c' = \lambda' = \lambda'/T',$$

so erhält man folgende resultierende Elongation

$$X = r \cdot \sin 2\pi \cdot \frac{(ct - y)}{\lambda} + r \cdot \sin 2\pi \cdot \frac{(c't - y)}{\lambda},$$

wobei voraussetzungsgemäß $c - c' = dc$ und $\lambda - = d\lambda$ sein sollen, so daß $\lambda \cdot \lambda' = \lambda^2$ gesetzt werde darf, was bei um so größeren Differenzen noc zulässig ist, je länger die Wellenlänge ist. Fasse wir nun gemäß einer allgemeinen trigonometr schen Beziehung die Summe der Sinusfunktione als ein Produkt der Summe bzw. der Differe ihrer Argumente zusammen, so ist

$$X = 2r \cdot \cos \frac{2\pi}{2} \cdot t\,(c/\lambda - c'/\lambda') +$$

$$+ y\,(1/\lambda - 1/\lambda')) \sin \frac{2\pi}{2} \cdot (t\,(c/\lambda + c'/\lambda') - y\,(1/\lambda + 1/\lambda'$$

und für kleine dc bzw. kleine $d\lambda$

$$X = 2r \cdot \cos \pi \cdot \left(\frac{(\lambda \cdot dc - c' d\,\lambda)}{\lambda^2} t + \frac{(d\lambda \cdot y)}{\lambda^2} \right) \cdot$$

$$\cdot \sin 2\pi \cdot \frac{(c't - y)}{\lambda}.$$

Diese Gleichung beschreibt einen Wellenzug d Wellenlänge λ und der Geschwindigkeit c', dere Amplituden aber nach der Zeit und Abszisse länge schwanken. Die abwechselnden Maxim und Minima bilden selbst wieder fortschreitend Wellengruppen, die mit der Geschwindigkeit fortwandern. Den Wert dieser Gruppengeschwi digkeit findet man, indem man das Argument d Kosinusfunktion gleich Null setzt, dann wi für $c = y/t$

$$c = c' - \lambda dc/d\lambda. \qquad (2$$

Dies ist die Dispersionsgleichung von Lord Ray leigh für geringe Dispersionen. Sie sagt au daß die Gruppengeschwindigkeit sich erst m wachsender Wellenlänge von der Phasengeschwi digkeit zu unterscheiden beginnt. Dispersion tri daher besonders bei langsamen Schwingunge wie bei der Brown'schen Bewegung auf. D Gleichung läßt sich noch umformen zu

$$c' = c(1 - T \cdot dc/d\lambda). \qquad (2$$

Da sinusförmige Schwingungen erst nach Umklappen der Hyperbelfunktion in der Kreisfunktion auftreten, folgt, daß die Wellenlänge λ gleich $2 \cdot r \cdot \pi$ sein muß, wobei r der Wirbelradius ist. Wenn $T \cdot dc/d\lambda$ kleiner als eins bleiben soll, so ist die Phasengeschwindigkeit kleiner als die Gruppengeschwindigkeit. Setzt man diese Gleichung in die Gleichung (16a) ein, so erhält man:

$$\eta_s = \eta_\infty + (\eta_t - \eta_\infty) \cdot e^{sh \frac{y\,(c-v)}{c\,(1-Tdc/d\lambda)\,\tau\sqrt{c^2-v^2}}} \qquad (28)$$

und aus (18) folgt

$$\eta_s = \eta_\infty + (\eta_t - \eta_\infty) \cdot e^{sh \frac{y\,(v-c)}{r\,(1-Tdc/d\lambda)\sqrt{v^2-c^2}}}, \qquad (28a)$$

worin für $c = 2 \cdot r \cdot \pi \cdot / T$ gesetzt wurde. Die Dispersion beeinflußt daher das Argument in so hohem Maße, daß es praktisch nur davon abhängt, ob das additive Glied der Gleichung im Strukturast zur Geltung kommt oder nicht. Im Turbulenzast dagegen kommt es stets zur Geltung, da ja y/r nur ganze Zahlenwerte annehmen kann. Das ist der Grund, weshalb Turbulenz auch hin und wieder nicht von Strukturviskosität begleitet sein kann, obwohl Strukturviskosität die Ursache der Turbulenz ist. Strukturviskosität und anomale Turbulenz sind daher Besonderheiten heterogener Systeme. Hierbei ist es gleichglütig, ob diese Heterogenität durch Auflösung eines kolloiddispersen Fremdstoffes in einem Dispersionsmittel herrührt oder ob beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand sich kolloiddisperse Aggregate des gleichen Stoffes in Form von Kristallkeimen in einem mehr oder minder eng begrenzten Temperaturbereich bilden und hierdurch ein heterogenes System hervorrufen. In obiger Formel (28) kommt im Nenner des Arguments die Größe $c\tau$ vor. Diese Strecke entspricht derjenigen Entfernung vom Störungsherd (Wand), bis zu welcher die Störung vordringt, bis die Spannung auf den e-ten Teil des Anfangswertes absinkt.

Diese Strecke ist zwar keine begrenzte Entfernung wie etwa die Grenzschicht in der Hydrodynamik, doch kann die Geschwindigkeitsverteilung sich in einer bestimmten Entfernung von der Wand so steil ändern, daß sich die ganze Flüssigkeit so verhält, als würde sie en bloc über eine Grenzschicht gleiten. Dies sieht man ein, wenn man die beiden Stromprofile für Turbulenz und Strukturast betrachtet (Fig. 2 und 4). Um

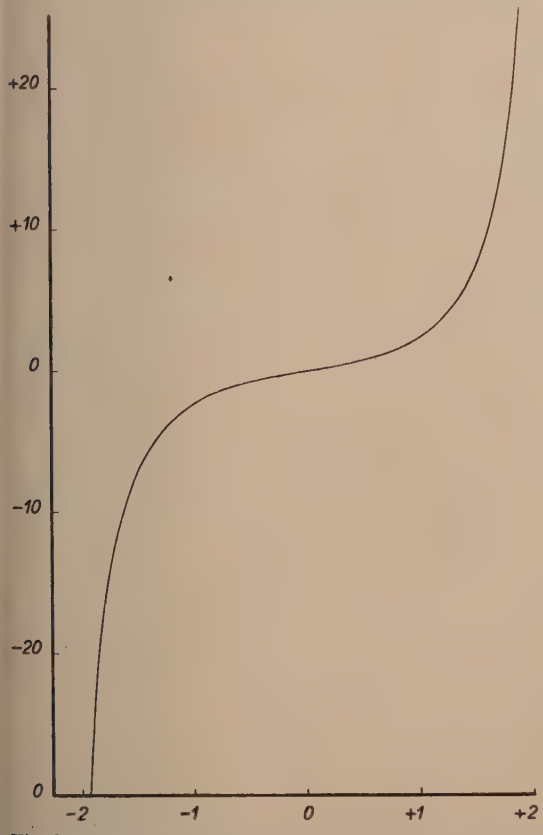


Fig. 2. Geschwindigkeitsverteilung in einem Spalt bei sehr kleinen und sehr hohen Geschwindigkeiten (Turbulenzprofil).

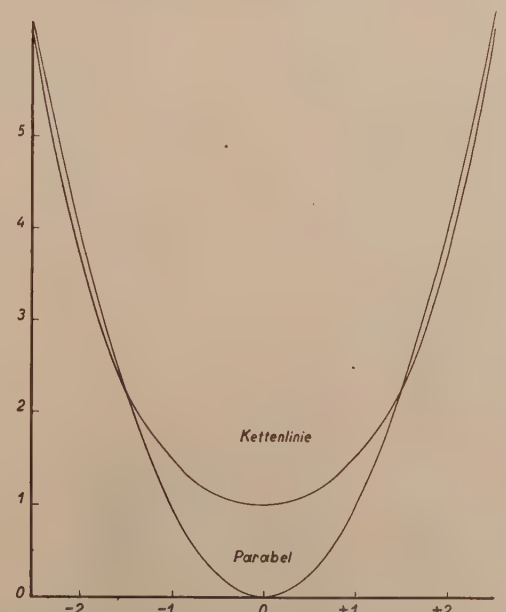


Fig. 3. Geschwindigkeitsverteilung im Rohr im Strukturbereich und Laminarbereich.

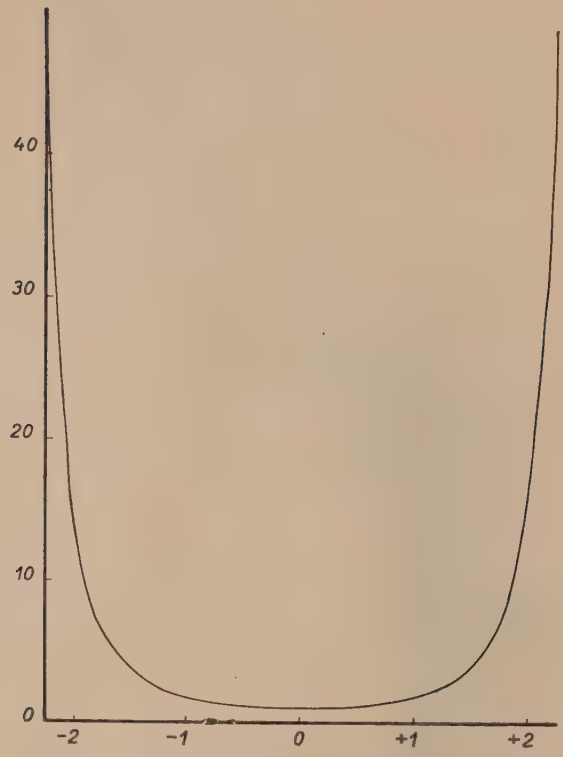


Fig. 4. Geschwindigkeitsverteilung im Rohr bei sehr kleinen und sehr großen Geschwindigkeiten (Turbulenzprofil).

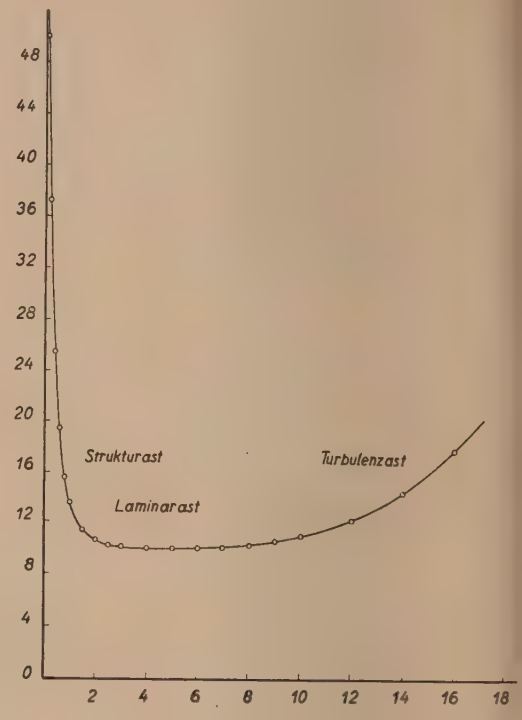


Fig. 5. Typischer Verlauf einer theoretischen Viskositätsgeschwindigkeitskurve.

einige Beispiele zu geben, wie weit dieses Theorem die Phänomenologie der Strukturviskosität wiedergeben kann, ist zunächst in Fig. 5 ein reines Zahlenbeispiel gegeben, wo als Abszissenwerte die Geschwindigkeiten, als Ordinatenwerte scheinbare Viskositäten aufgetragen sind. Die Kurve, die nach den Gleichungen (28) und (28a) gezeichnet wurde, zeigt deutlich ausgeprägten Strukturast, Turbulenzast und Laminarast. Die prinzipielle Ähnlichkeit dieser Kurven mit denen von Wo. Ostwald ist damit dargetan. Es bedarf keines besonderen Hinweises, daß durch Veränderung der Konstanten der Gleichung (28) sich der quantitative Verlauf der Kurven in sehr mannigfaltiger Weise verändern läßt. So kann z. B. durch Wahl einer größeren Fortpflanzungsgeschwindigkeit c der Beginn der Turbulenz in den Bereich größerer Strömungsgeschwindigkeiten verschoben werden. Durch Wahl eines größeren Dispersionsverhältnisses kann der Strukturast sehr steil gestaltet werden. Der Anstieg des Turbulenzastes kann durch Annahme kleiner Wirbelradien (mit großer Kreisfrequenz) steil gestaltet werden usw. Inwiefern jedoch die Theorie quantitativ stimmt, kann in den nachfolgenden Tabellen durch Vergleich der berechneten und bestimmten scheinbaren Viskositäten gezeigt werden. Wie man sieht, liegen die Abweichungen sowohl der Größe als auch dem Sinne nach kaum weiter von der Kurve, als auch die experimentell bestimmten Punkte streuen. Die Werte sind den Originalmitteilungen von Wo. Ostwald und seiner Schule entnommen und können dort wegen näherer Einzelheiten eingesehen werden.

Es sei bemerkt, daß in den Formeln (28) die Größe η_t vorkommt, welche die Viskosität nach der Zeit t vorstellt. Da die Viskosität durch mechanische Behandlung im Laufe der Zeit abnimmt, hängt diese Größe von der Verweilzeit der Flüssigkeit in der Kapillare und damit von der Länge der Meßkapillare ab. Im Couette, wo man Augenblickswerte messen kann, ist unter η_t nur dann η_0 zu verstehen, wenn möglichst bald abgelesen wird und nach jeder Einzelmessung genügend lange gewartet wird, damit das Sol wieder in seinen Anfangszustand zurückkehren kann, ohne diese Maßnahme fällt die Zähigkeit dauernd ab, da der Ringspalt ein in sich geschlossenes Kontinuum birgt, welches dauernd ver-

eu!

PROF. DR.-ING. PAUL BÖNING
VDE · Breslau

Elektrische Isolierstoffe

Ihr Verhalten auf Grund der Ionenadsorption an inneren Grenzflächen

SAMMLUNG VIEWEG, HEFT 114
1938. 8°. 140 Seiten mit 94 Abbildungen
Geheftet RM 8,80

Eine ausführliche Untersuchung über das Verhalten der Stoffe unter elektrischer Beanspruchung und damit ihrer praktischen Verwendbarkeit, eine Deutung des Grenzlandes Isolierstoffe, die gleichermaßen den Technologen und Physiker als auch den Kolloidforscher und Elektrotechniker interessiert

FRIEDR. VIEWEG & SOHN, BRAUNSCHWEIG

EINFÜHRUNG

Der Titel des Buches könnte auch lauten: „Der elektrische Isolierstoff als Diaphragma". Hierbei wird der Begriff des Diaphragmas im Sinne der Elektroosmose gebraucht. Es ist ein Körper, der von Poren und Kanälen durchzogen ist, die für Wasser bzw. für Ionen durchlässig sind. Fast ausnahmslos sind alle festen Isolierstoffe kompakt-disperse Gebilde. Die Packung der Einzelteilchen ergibt eine porige, übermolekulare Struktur mit riesiger Grenzflächenentwicklung. An den inneren Grenzflächen sind Ionen eines Vorzeichens adsorbiert („Grenzionen"); ihnen gegenüber — in den Kanälen — befinden sich die zur Neutralisierung des Ganzen erforderlichen Ionen entgegengesetzten Ladungssinns (Elektrische Doppelschicht). Diese Ionen („Gleitionen") sind mehr oder weniger frei, sie können sich im elektrischen Feld bewegen, verschieben, sich an der Elektrode stauen oder mitten im Stoff Wolken bilden. Auf Grund dieses Tatbestandes, der durch zahlreiche Untersuchungen erhärtet wird, werden sämtliche Eigentümlichkeiten der realen Isolierstoffe gedeutet. Die Ausführungen sind möglichst einfach und anschaulich gehalten.

Ich bestelle aus dem

Verlage von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig

..... Exemplar .....

Böning

Elektrische Isolierstoffe

SAMMLUNG VIEWEG, HEFT 114

Preis geheftet RM 8,80

Ort, Straße und Datum:

Name:

. . . . . .

Bücherzettel

3-Pf.-Marke, wenn keine weiteren Mitteilungen erfolgen

An die Buchhandlung

.....

.....

.....

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung

Allgemein kolloidphysikalische Grundlagen

Disperse Gebilde — Grenzflächen-Erscheinungen — Ionenadsorption — Elektrophorese — Elektroosmose — Isolierstoffe — Verhalten der Isolierstoffe, Übersicht

Untersuchungen an Isolierstoffen

Raumladungen und Spannungsverteilung

Theoretische Vorbetrachtungen — Raumladung und Spannungsverteilung, Zusammenhang — Bewegungsart der Gleitionen — Besonderheiten in der Spannungsverteilung — Spannungsverteilung beim Umpolen — Verfahren zur Messung der Spannungsverteilung — Meßergebnisse — Stoffgruppe III, Paraffin, Harz, Mischungen — Stoffgruppe II/I, Marmor, Speckstein — Bemerkungen zu den Meßergebnissen

Unmittelbarer Nachweis von Raumladungen

Verhalten des Zweischichten-Kondensators — Theoretisches — Versuchsanordnung — Meßergebnisse — Elektretverhalten — Vorbemerkungen — Meßgerät und Meßverfahren — Meßergebnisse

Rückstandserscheinungen

Historisches — Rückspannung — Anomale Ströme — Schrifttum — Ableitung der Zeitfunktionen — Rückstrom und Rückspannung — Irreversible Vorgänge — Scheinbare Dielektrizitätskonstante — Änderung bei Gleichspannung — Änderung bei Wechselspannung

Dielektrische Verluste

Vorbemerkungen — Abhängigkeit des Verlustfaktors von Frequenz, Spannung, Temperatur

Innendurchschlag

Historisches — Durchschlagsfunktionen — Verzögerung des Durchschlags — Einfluß der Temperatur — Anmerkungen und Schrifttumshinweise

Textprobe

Die Spannungsverteilungskurve, unmittelbar nach dem
schalten von 270 Volt gemessen (Abb. 14, I), entspricht der the
tischen Ableitung, und zwar der ersten und zweiten Stufe der Gl
ionenbewegung. Die positiven Ergänzungsionen sind bereits s
nahe an der Kathode zusammengedrängt und beeinflussen daher
Spannungsverteilung sehr wenig. Dies geht auch aus den Kurven

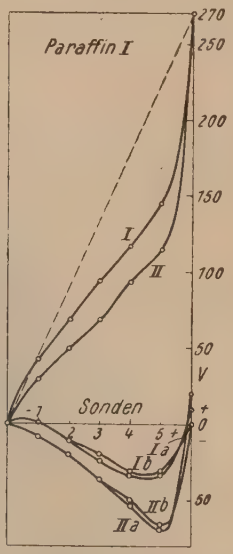


Abb. 14. Spannungsverteilung. (I) Elektroden unter Spannung, (Ia) Positive Elektrode geerdet und wieder isoliert, (Ib) Elektroden dauernd kurzgeschlossen

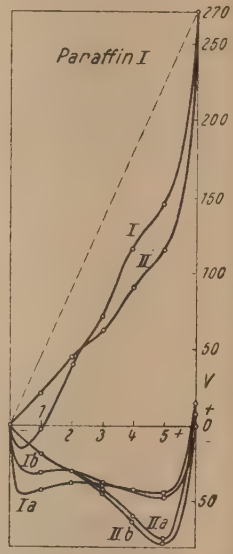


Abb. 15. Wie Abb. 14, nach Umpolu

und Ib hervor. Nach 18 Stunden dauernder Spannungseinwirku
ergeben sich die Kurven II bzw. IIa und IIb. Die Gleitionen ha
sich noch mehr nach der Kathode zusammengezogen; der Teil,
den freigelegten Grenzionen an der Anode entspricht, ist prakti
für die Wirkung auf die Spannungsverteilung ausgeschieden.

Die Rückspannung ist sehr klein (IIa, 20 Volt). Dies ist
Ausdruck dafür, daß die Gleitionen entweder an der Kathode w
lich ausgeschieden sind, oder daß ihre Rückkehr erschwert ist.
Tatsache, daß nach 18 Stunden Einwirkung der Spannung
Kurve II sich nicht mehr merklich ändert, deutet darauf hin,
die Mindestfeldstärke (vgl. Abb. 7) praktisch erreicht ist. Nun
in der Nullspannungskurve, und zwar an der Kathode das Sp
nungsgefälle noch kleiner; demnach können die etwa gestauten Io

Tabelle I.

Turbulenzgebiet bei Wasser als Beispiel eines Falles von Turbulenz ohne Strukturviskosität. Beobachtete Werte nach Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **68**, 217 (1934). Berechnet nach Formel:

$$\eta_s = \eta_\infty + (\eta_t - \eta_\infty) \cdot e^{ch \frac{A \cdot (c-v)}{\sqrt{c^2 - v^2}} - 1} \qquad \eta_s = \eta_\infty + (\eta_t - \eta_\infty) \cdot e^{ch \frac{B \cdot (v-c)}{\sqrt{v^2 - c^2}} - 1}$$

v	$\frac{c-v}{\sqrt{c^2-v^2}}$	$\frac{A(c-v)}{\sqrt{c^2-v^2}}$	$ch\,x-1$	$e^{ch\,x-1}$	$(\eta_t-\eta_\infty)e^{ch\,x-1}$	η_s ber.	η_s best.
1,80	0,882	0,441	0,099	1,104	0,173	1,356	1,27
2,28	0,779	0,389	0,077	1,080	0,170	1,353	1,32
2,85	0,729	0,365	0,067	1,069	0,168	1,351	1,30
3,75	0,652	0,326	0,054	1,055	0,166	1,349	1,31
4,80	0,566	0,283	0,040	1,041	0,163	1,346	1,31
6,30	0,441	0,221	0,025	1,025	0,161	1,344	1,29
7,95	0,281	0,141	0,010	1,010	0,159	1,342	1,33
9,90	0,173	0,246	0,030	1,031	0,162	1,345	1,35
12,3	0,371	0,742	0,288	1,334	0,209	1,392	1,39
14,7	0,474	0,948	0,484	1,623	0,255	1,438	1,47
17,6	0,555	1,110	0,682	1,978	0,311	1,494	1,53
21,2	0,629	1,258	0,901	2,462	0,386	1,569	1,57
25,1	0,678	1,356	1,069	2,912	0,457	1,640	1,64

Es wurde gesetzt für

$$A = \frac{y}{c \cdot \tau \cdot (1 - T \cdot dc/d\lambda)} = 0{,}5; \quad B = \frac{y}{r\,(1 - T \cdot dc/d\lambda)} = 2; \; c = 9{,}32; \; \eta_\infty = 1{,}183; \; (\eta_t - \eta_\infty) = 0{,}157,$$

hierbei wurde angenommen, daß die Dispersion $T \cdot dc/d\lambda = 0$ ist. $y/c\tau$ entspricht nur größenordnungsmäßig dem Werte 0,5, da wir die Relaxationsdauer des Wassers nicht kennen, daher auch die größere Abweichung im Laminarast.

Tabelle II.

Turbulenzgebiet bei 2,0 Proz. Gummiarabikum. Kapillare c mit $P = 0{,}0369$ cm als Beispiel eines Falles von Strukturviskosität und anomaler Turbulenz. Beobachtete Werte nach Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **68**, 219 (1934). Berechnet nach den Formeln:

$$\eta_s = \eta_\infty + (\eta_t - \eta_\infty) \cdot e^{ch \frac{(v-c)\,A}{\sqrt{v^2 - c^2}} - 1} \qquad \eta_s = \eta_\infty + (\eta_t - \eta_\infty) \cdot e^{ch \frac{B(c-v)}{\sqrt{c^2 - v^2}} - 1}$$

v	$\frac{c-v}{\sqrt{c^2-v^2}}$	$\frac{A(c-v)}{\sqrt{c^2-v^2}}$	$ch\,x-1$	$e^{ch\,x-1}$	$(\eta_t-\eta_\infty)e^{ch\,x-1}$	η_s ber.	η_s best.
1,03	0,775	0,018	2,828	16,91	0,397	2,664	2,65
1,34	0,715	1,861	2,293	9,905	0,233	2,500	2,485
1,65	0,654	1,703	1,836	6,271	0,147	2,414	2,465
2,08	0,573	1,492	1,335	3,800	0,089	2,356	2,395
2,62	0,474	1,233	0,861	2,336	0,056	2,323	2,345
3,29	0,335	0,871	0,404	1,498	0,035	2,302	2,31
4,12	—	—	—	1,000	0,023	2,290	2,29
5,11	0,328	0,804	0,341	1,406	0,033	2,300	2,295
6,31	0,458	1,123	0,700	2,014	0,047	2,314	2,305
7,81	0,558	1,363	1,082	2,951	0,069	2,336	2,31
9,47	0,627	1,538	1,435	4,200	0,099	2,366	2,36
11,4	0,687	1,685	1,789	5,983	0,140	2,407	2,405
13,8	0,737	1,807	2,128	8,398	0,197	2,464	2,445
16,2	0,773	1,895	2,401	11,034	0,259	2,526	2,545

Es wurden gesetzt für:

$$A = 2{,}60; \; B = 2{,}45; \; c = 4{,}12; \; (\eta_t - \eta_\infty) = 0{,}02343; \; \eta_\infty = 2{,}267.$$

Die größte Abweichung beträgt 2,1 Proz. und liegt sowohl dem Sinne als auch der Größenordnung nach in Richtung der Streuungen der Versuchspunkte. Meist weichen die Punkte aber um 0,7 Proz. voneinander ab.

Tabelle III.

Turbulenzgebiet bei Benzopurpurinsolen 0,8 Proz. als Beispiel eines Falles von Strukturviskosität ohne anomale Turbulenz. Beobachtete Werte nach Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **68**, 214 (1934). Berechnet nach den Formeln:

$$\eta_s = \eta_\infty + (\eta_t - \eta_\infty)\, e^{ch\,\frac{A(c-v)}{\sqrt{c^2-v^2}} - 1} \qquad \eta_s = \eta_\infty + (\eta_t - \eta_\infty)\, e^{ch\,\frac{B(v-c)}{\sqrt{v^2-c^2}} - 1}$$

v	$\frac{c-v}{\sqrt{c^2-v^2}}$	$\frac{A(c-v)}{\sqrt{c^2-v^2}}$	$ch\,x-1$	$e^{ch\,x-1}$	$(\eta_t-\eta_\infty)e^{ch\,x-1}$	η_s ber.	η_s best.
1,11	0,822	2,205	3,59	36,25	0,979	5,502	5,50
1,43	0,776	2,081	3,069	21,54	0,581	5,104	5,20
1,84	0,717	1,923	2,494	12,11	0,327	4,850	4,90
2,35	0,648	1,739	1,934	6,917	0,187	4,710	4,71
2,95	0,567	1,522	1,399	4,051	0,109	4,632	4,64
3,70	0,466	1,250	0,888	2,430	0,066	4,589	4,58
4,62	0,330	0,885	0,418	1,519	0,041	4,564	4,56
5,75	—	—	—	1,0	0,027	4,550	4,55
7,10	0,324	1,189	0,708	2,030	0,055	4,578	4,59
8,70	0,452	1,571	1,510	4,525	0,122	4,645	4,64

Es wurde gesetzt für:

$$A = 2{,}68;\ B = 3{,}48;\ c = 5{,}75;\ \eta_\infty = 4{,}523;\ (\eta_t - \eta_\infty) = 0{,}027.$$

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist 0,2 Proz. mit Ausnahme zweier Punkte in der Krümmung der Kurve, wo die größte Abweichung 1,8 Proz. beträgt, was (in Anbetracht der Tatsache, daß die beobachteten Werte zeitliche Mittelwerte über einen mehr oder minder zeitlich variablen Viskositätsbereich darstellen, während die berechneten Werte Augenblickswerte darstellen), zufriedenstellend ist.

formt wird. Übereinstimmung zwischen Werten, die im Kapillarviskosimeter gemessen werden und die auf dem Couette-Apparat erhalten werden, sind daher besonders bei kurzen Kapillaren und rascher Ablesung mit langen Pausenzeiten (im Couette) zu erwarten.

An obigem Theorem fällt auf, daß es nichts enthält, was irgendwie auf die Beschaffenheit der Wand oder eine Grenzschicht, wie dies die klassische Hydrodynamik für nötig gehalten hat, Bezug nimmt. Wohl ist darin die Größe $c\tau$, die Eindringtiefe der Störung, enthalten, doch ist diese ein typisches Strukturcharakteristikum und hat mit der Beschaffenheit der Wand nichts zu tun, sondern ist von Stoff zu Stoff durchaus verschieden. Der Beschaffenheit der Wand kommt für die Turbulenz daher keine größere Bedeutung zu als der Beschaffenheit des Bogens, mit dem eine Saite zum Tönen gebracht wird. Wenn nun die Hydrodynamik trotzdem zu anderen Erklärungen über das Wesen der Turbulenz gekommen ist, so lag das hauptsächlich an zwei Gründen. Erstens ist ein Strukturast an den von der Hydrodynamik allein untersuchten molekulardispersen Systemen nicht beobachtet worden, den man für das Auftreten der Turbulenz eventuell hätte verantwortlich machen können. Zweitens bilden sich Wirbel stets an der Wand aus und können nach Helmholtz nie in der Flüssigkeit entstehen oder endigen, sondern ihr Ursprung und Ende liegt stets in der Begrenzung der Flüssigkeit. Nichts lag daher näher, als die Turbulenz mit einer der Wand benachbarten Grenzschicht und deren besonderen Beschaffenheit in Beziehung zu bringen. Nun lehrt aber die Lorenz-Transformation der Zeit, daß die Reihenfolge zweier kausal miteinander verknüpfter Ereignisse nicht umgekehrt werden kann, wenn die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Ereignisses nicht überschritten wird. Geschieht dies aber wie im Falle der Turbulenz dennoch, dann sind die beiden Ereignisse nicht mehr kausal, sondern lediglich zeitlich miteinander verknüpft. Das bedeutet aber, daß die Turbulenz nicht die kausale Wirkung der Tangentialstörungen ist, sondern lediglich eine zeitliche Folge der von der Wand ausgehenden Tangentialstörung darstellt. Dies ist der tiefere Grund, weshalb erst die Kolloidforschung hier Aufklärung bringen konnte.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß infolge der endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Tangentialstörungen die einzelnen Schichten eines räumlich ausgedehnten Kontinuums von der Störung in einer zeitlichen Aufeinanderfolge erfaßt werden

Dadurch muß die für jede Einzelschicht gültige klassische Relaxationsgleichung auf einen um so späteren Zeitpunkt zurückdatiert werden, je weiter die betreffende Schicht vom Störungsherd entfernt liegt. Es hat daher jede Lamelle ihre eigene Zeitrechnung. Um zu einer vom Bezugssystem unabhängigen Zeitrechnung zu gelangen, muß man eine Lorenz-Transformation der Zeit vornehmen. Durch diese relativistisch invariante Schreibweise der Maxwell'schen Gleichung gelingt es, die Geschwindigkeitsverteilung in einem räumlich ausgedehnten Spalt zu berechnen und die Newton'sche Definitionsgleichung zu integrieren[8]). Die so erhaltene Beziehung gibt die von Wo. Ostwald experimentell erforschte Phänomenologie der Strukturviskosität und anomalen Turbulenz wieder.

[8]) K. Hayashi, Fünfstellige Tafeln der Kreis- und Hyperbelfunktionen (Berlin 1931).

Zur Elektrochemie der Kongofarbsole.

Von Wo. Pauli und Paul Szarvas. (Eingegangen am 4. Juni 1938.)

(Aus dem Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien.)

I.

Vorausgegangene Untersuchungen ließen von elektrochemischen Gesichtspunkten zwei Typen von elektrolytischen Kolloiden unterscheiden:

1. Solche, deren ionogene Oberflächenorte so weit auseinander liegen, daß die Überlagerung ihrer Felder keinen merkbaren elektrostatischen Effekt hervorbringt, und 2. solche, bei denen infolge genügender Nähe derselben eine derartige Wechselwirkung stattfindet. Letztere Kolloide werden sich wie mehr oder weniger höherwertige Elektrolyte mit starker, auch in hohe Verdünnungen reichender Feldwirkung in der Umgebung der Kolloidionen verhalten.

Als kennzeichnendes Kriterium für die letztere polyvalente Kolloidtype hat sich in einer Reihe von Fällen die Relation der Leitfähigkeits- und Aktivitätskoeffizienten des Gegenions $f_\lambda < f_a$ feststellen lassen. Hingegen fand sich bei den ersten Typen von Kolloiden, unter analogen Verhältnissen, die Beziehung $f_\lambda \approx f_a$, wie sie näherungsweise in höheren Verdünnungen 1—1-wertiger Elektrolyte besteht. Methodisch handelt es sich in allen diesen Untersuchungen um die Herstellung genügend konzentrierter und praktisch zur Gänze gereinigter Sole, welche nach ihrem Aufbau eine einwandfreie Aktivitätsbestimmung ihrer Gegenionen gestatten.

Zum ersten Male wurden diese Besonderheiten von Pauli-Valkó einerseits an dem Verhalten von hochgereinigten Kieselsäuresolen[1]) ($f_\lambda \approx f_a$), anderseits von chloridoiden Al-oxydsolen[2]) ($f_\lambda < f_a$) festgestellt. Bei einem solchen stand dem $f_\lambda^{Cl} = 0{,}212$ ein $f_a^{Cl} = 0{,}387$ gegenüber. Die Beziehung $f_\lambda < f_a$ wurde ferner beim hochgereinigten Gummiarabikum-[3]), Agar-[4]) und Alginsäuresol[5]) gefunden. Hingegen wies das hochgereinigte azidoide Dextrin[6]) das konstitutiv zu erwartende Verhältnis $f_\lambda \approx f_a$ auf. Ganz analog dem Dextrin verhielt sich auch die durch Elektrodialyse (ED.) und Elektrodekantation (EDek.) weitestgehend gereinigte lösliche Stärke[6]).

Von hydrophoben Kolloiden liegen bisher nur die angeführten Untersuchungen des positiven Al-oxydsols vor. Sie werden nun im folgenden durch solche an einem außerordentlich reinen, azidoiden, negativen Hydrophoben, dem Kongoblausol, ergänzt. Dieses Sol ist zudem durch überaus interessante elektrochemisch-konstitutive Zusammenhänge ausgezeichnet, deren Kenntnis in überraschender Weise erweitert werden konnte.

Das Kongoblausol wurde zum ersten Mal 1928[7]) durch Elektrodialyse aus Kongorot hergestellt und in einer Reihe von Arbeiten[8]) elektrochemisch näher untersucht. Darnach handelt es sich um die blaue chinoide, zwitterionische Form des Farbmoleküls, die im Neutralteil des Kolloides assoziiert ist, auf welchen vereinzelte Moleküle mit polarer Sulfosäure als ionogene aufladende Komplexe entfallen. Solche Sole lassen sich z. B. mit einem Kolloidäquivalent um 40 (Farbmolekülzahl auf ein aktives H^+ als Gegenion) bereiten. Diese Sole sind durch sehr niedrige Schwel-

[1]) W. Pauli und E. Valkó, Kolloid-Z. **36** (Erg.-Bd). 305 (1925); **38**, 289 (1936); vgl. auch W. Pauli und W. Palmrich, ebenda **79**, 69 (1937).

[2]) W. Pauli und Valkó, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1929), 86; vgl. W. Pauli und E. Schmidt, Z. physik. Chem. **129**, 199 (1927); ferner E. Valkó und N. Weingarten, Kolloid-Z. **48**, 1 (1929).

[3]) W. Pauli und L. Palmrich, Kolloid-Z. **79**, 63 (1937).

[4]) W. Pauli und L. Palmrich, Kolloid-Z. **79**, 174 (1937).

[5]) W. Pauli und L. Sternbach, erscheint demnächst.

[6]) W. Pauli, J. und St. Szper, Kolloid-Z. **82**, 335 (1938).

[7]) W. Pauli und E. Weiss, Biochem. Z. **203**, 104 (1928).

[8]) W. Pauli und L. Singer, Biochem. Z. **244**, 76 (1932); W. Pauli und F. Lang, Mh. f. Chem. **67**, 159 (1936).

lenwerte der Elektrolytflockung, etwa entsprechend denen des kolloiden Goldes, ausgezeichnet.

Ähnliche Versuche wie hier am Kongofarbsol wurden auch an Goldsolen ausgeführt, welche interessante, leicht aufklärbare Anomalien zeigten. Darüber wird bei anderer Gelegenheit (von Pauli, J. und St. Szper) berichtet werden.

Ein besonderes Problem bildet der nähere Aufbau des Kolloidteilchens wie Assoziationsgrad, Gesamtladung, mittlere Wertigkeit des Kolloidions u. a. bei unserem Farbsol. Es darf mit höchster Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß die Farbmolekeln der blauen zwitterionischen Form (Fig. 1a) des Teilchenkerns durch interionische Wechselwirkung zusammenhalten, ähnlich etwa der Gitterstruktur von Aminosäuren [J. Hengstenberg und F. V. Lenel[9]); J. D. Bernal[10])]. In der Tat haben erstmalig Wo. Ostwald und R. Walter[11]) eine röntgenographische Untersuchung am dem Kongorot sehr nahestehenden Benzopurpurin ausgeführt und die kristallinische Struktur sowohl des Farbsalzes wie auch der Farbsäure nachgewiesen.

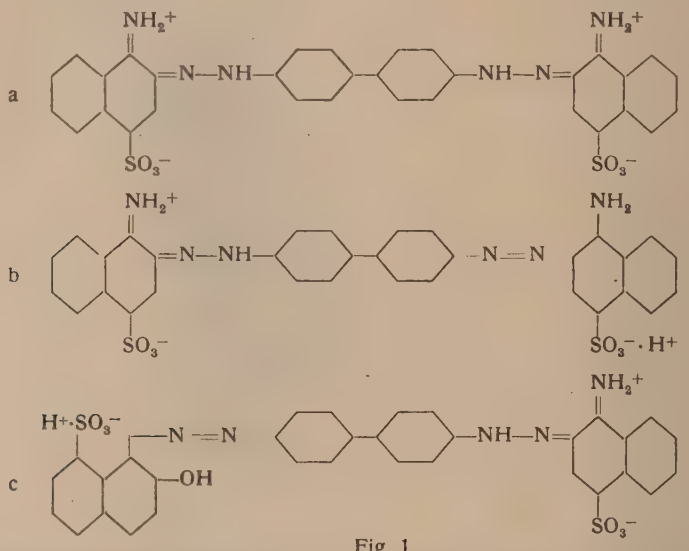


Fig. 1
a) Kongofarbsol Chinoid, zwitterionisch; b) mit azoider Hälfte; c) Kongorubin mit zwitterionischer Hälfte.

Den ionogenen aufladenden Farbmolekeln an der Teilchenoberfläche darf wohl[12]) im allgemeinen eine gemischte Struktur mit einer chinoiden zwitterionischen und einer polaren azidoiden Hälfte zugeschrieben werden (Fig. 1b). Die erstere würde zugleich die dipolischen Haftkräfte am Neutralteil beistellen. Diese Auffassung läßt sich auch durch vergleichende Betrachtungen am viel feiner dispersen Kongorubin[13]) stützen, dessen blaue Form durch die chinoide zwitterionische Molekülhälfte (Fig. 1c) gekennzeichnet ist und deren azoide Umlagerung mit dem Farbumschlag in rot einhergeht. Neuere Untersuchungen weisen auf das Bestehen verschiedener Zwischenstufen zwischen den stabilen Endformen hin, auf die wir noch näher zurückkommen.

Wir dürfen nach der Raumbilddarstellung von E. Valkó[14]) unserem Benzidinfarbstoff im gestreckten Zustand eine Moleküllänge von 24 Å zuschreiben. Diese Streckung könnte beim Aneinanderlegen verschiedener Moleküle eine Begünstigung erfahren. Die Art der Lagerung der Moleküle im Teilchen wird auch den Abstand der aufladenden Sulfogruppen auf der Teilchenoberfläche bestimmen. Berücksichtigt man etwa die Breite einer Molekel, so wären Abstände von 7—8 Å der frei ionisierenden Sulfogruppen, gemäß einem stark polyvalent funktionierenden Kolloidion, konstitutiv durchaus möglich.

[9]) J. Hengstenberg und F. V. Lenel, Z. Kristallogr. **77**, 424 (1931).

[10]) J. D. Bernal, Z. Kristallogr. **73**, 363 (1931); vgl. ferner Pauli-Valkó, Kolloidchemie der Eiweißkörper (Dresden und Leipzig 1933).

[11]) Wo. Ostwald und R. Walter, Kolloid-Z. **76**, 291 (1936).

[12]) W. Pauli und F. Lang, Mh. f. Chem. **67**, 159 (1936).

[13]) W. Pauli und L. Singer, Biochem. Z. **244**, 76 (1932).

[14]) E. Valkó, Kolloidchemie der Textilveredlung (Berlin 1937), 332.

II.

Methodik: Zum Unterschiede von den bisherigen vergeblichen Versuchen einer potentiometrischen p_H-Bestimmung im Kongoblausol mittels H_2- oder Chinhydronelektroden gelang dieselbe in sehr befriedigender Weise mittels der Glaselektrode und eines vorzüglichen Coleman-p_H-Elektrometers mit angeschlossenem automatischem Temperaturkompensator. Die Messungsreihen von Doppelproben zeigten gute Übereinstimmung und erfolgten unter fortlaufender Kontrolle der Skala mittels Puffern nach jeder Einzelmessung. Die konduktometrische Titration gab bemerkenswerter Weise im aufsteigenden Kurvenschenkel einen ausgeprägten zweiten Knick, dessen Bedeutung noch erörtert werden soll. Die Fig. 2 gibt eine solche für konstantes Volumen korrigierte, auf Endkonzentration Lauge bezogene Titrationskurve wieder. Alle Leitfähigkeitsmessungen fanden bei 25° C statt. Das stets verwendete Leitfähigkeitswasser besaß $\varkappa = 8{,}0 \cdot 10^{-7}$ r. O. Zur Solbereitung wurden ähnlich den vorausgegangenen Untersuchungen 0,5 g Kongorot auf 800 ccm Wasser bei von 20—220 Volt ansteigender Spannung bis zu $\varkappa = 3{,}5 \cdot 10^{-6}$ r. O. der Oberschichte elektrodialysiert. Das Sol I gab 0,032 Proz. Trockengehalt (105° C) und $\varkappa = 1{,}60 \cdot 10^{-5}$ r. O.

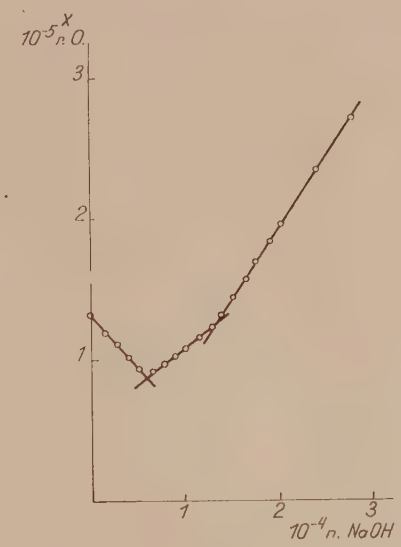


Fig. 2

Wir geben anschließend eine tabellarische Übersicht der direkt gewonnenen und abgeleiteten Daten für unser Kongoblausol I und seiner bis $^1/_{16}$ reichenden Verdünnungen.

Tabelle I.

c %	m	$\varkappa_{korr.} \cdot 10^6$	p_H	$a_H \cdot 10^5$	$a^{\times}_{H\,ber.} \cdot 10^5$	$H_{titr.} \cdot 10^5$ (1. Knick)	$c_H \cdot 10^5$ (2. Knick)	$\frac{a_H}{a^{\times}_{H\,ber.}}$	$f_a = \frac{a_H}{c_H}$	$f_\lambda = \frac{a^{\times}_{H\,ber.}}{c_H}$
$3{,}2 \cdot 10^{-2}$	$4{,}9 \cdot 10^{-4}$	15,2	4,23	5,89	4,05	6,0	13,5	1,45	$0{,}43_6$	$0{,}30_0$
$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4_5 \cdot 10^{-4}$	8,67	4,52	3,02	2,31	3,2	(6,26)	1,31	$0{,}48_3$	$0{,}37_0$
$8{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	4,42	4,79	1,62	1,18	1,7	(3,1)	1,37	$0{,}51_9$	$0{,}38_0$
$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$	2,60	5,03	0,933	0,693	—	(1,7)	1,35	$0{,}55_5$	$0{,}40_8$
$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$3{,}1 \cdot 10^{-5}$	1,31	5,21	0,617	0,349	—	(0,84)	1,77	$0{,}73_4$	$0{,}41_6$

Die Tabelle bringt unter m die aus dem Molekulargewicht 654 der Farbsäure (oder zwitterionischen Form) abgeleitete Gesamtmolarität des Sols und seiner Verdünnungsstufen, deren Größenordnung sich zwischen 10^{-4} bis 10^{-5} m bewegt. Die potentiometrisch bestimmte H^+-Aktivität a_H bewegt sich zwischen 10^{-5} und 10^{-6} n. Es handelt sich hier somit um außerordentlich niedrige Ionenkonzentrationen. Dabei wird das mittlere Kolloidäquivalent, d. i. die Zahl der Farbmoleküle bezogen auf freie Ladung des Gegenions (m/a_H) von etwa 8 auf 5 mit absinkender Konzentration erniedrigt, entsprechend einer Zunahme der Aktivitätskoeffizienten, die mit einer merklichen Desassoziation infolge der Verdünnung in Zusammenhang stehen könnte.

Man kann es auch versuchen, ähnlich wie bei verdünnten molekulardispersen Elektrolyten, die leitfähigkeitsaktiven Ionen aus $\varkappa$ und den Ionenbeweglichkeiten ($u + v = 375$) abzuleiten. Während man so, wie oben ausgeführt, bei Kol-

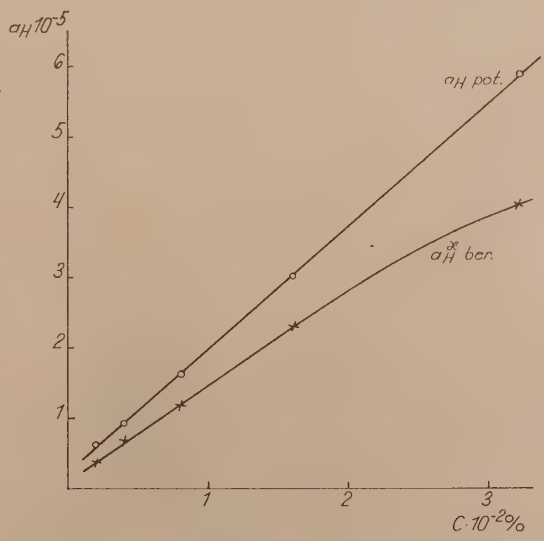


Fig. 3

loiden vom Typus der Kieselsäure zu guten Übereinstimmungen der a_H-Werte aus Aktivitätsmessungen und aus Leitfähigkeiten gelangt, war das bei unserem Farbsol nicht der Fall. Die aus $\varkappa$ abgeleiteten Werte $a_H^{\varkappa}$ liegen sehr erheblich unter den potentiometrisch gewonnenen a_H. Die Fig. 3 gibt ein anschauliches Bild davon, ebenso wie die Kolonne 9 (Tabelle I) der Quotienten $a_H/a_H^{\varkappa}$, welche stark über 1 liegen.

Unsere azidoiden Farbsole mit der Sulfosäure als aufladendem ionogenem Komplex dürfen als starke Elektrolyte betrachtet werden. Um nun zu einem Werte etwa des Aktivitätskoeffizienten f_a (bzw. des mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten f_λ) zu gelangen, bedarf es der Kenntnis der Gesamtazidität c_H, also der Summe des aktiven und inaktiven H^+. Als annähernd zutreffendes Maß derselben wurde die im scharfen 2. Knick der konduktometrischen Titrationskurve (Fig. 2) verbrauchte Natronlauge gewählt. Diese würde die praktisch vollständige Versalzung des inaktiven H^+ der aufladenden freien Säuregruppen anzeigen. Das nähere Studium des Neutralisationsvorganges (s. u.) stünde mit dieser Deutung durchaus im Einklang. Ferner wurde angenommen, daß die Gesamtazidität proportional dem Solgehalt abnimmt.

In letzterer Annahme wäre allerdings zugleich enthalten, daß die Steigerung der Gegenionenaktivität und entsprechende Abnahme des Kolloidäquivalents mit der Verdünnung, welche mit einer merklichen, fortschreitenden Desassoziation einhergehen dürfte, ohne Beeinflussung der jeweiligen Gesamtazidität erfolgt. Diese Voraussetzung birgt bei der nachweislichen, freien Reaktionszugänglichkeit aller Farbmoleküle (s. u.) keinen Widerspruch.

Mit diesen Vorbehalten sind die abgeleiteten f_a und f_λ-Werte (Tabelle I) zu betrachten, wobei jedoch die Gültigkeit der Beziehung $f_\lambda < f_a$, da für beide das gleiche c_H diente, von dem angenommenen Werte für c_H unberührt bleibt. Ferner sei betont, daß die Äquivalentbeweglichkeit des Kolloidions mit $v_\infty^{25°} = 25$ r. O. sehr niedrig eingesetzt wurde, so daß das f_λ eher zu groß ausfiel.

Als Ergebnis der Messungen kann festgestellt werden, daß unter Umständen, bei welchen die Kolloidtype I praktisch übereinstimmende Werte von f_a und f_λ aufweist, unser Farbsol, trotz Vorliegens sehr niederer Ionenkonzentrationen, im Sinne eines stark ausgeprägten polyvalenten Charakters regelmäßig, auch in sehr hohen Verdünnungen, die Beziehung $f_a < f_\lambda$ liefert. Es verhält sich darin somit vollständig analog dem bisher einzigen untersuchten positiven hydrophoben Aloxydsol.

Von einem befriedigenden theoretischen Einblick in diese Besonderheiten sind wir derzeit noch recht entfernt. Das gilt unzweifelhaft ebenso für einschlägige Einzelfragen bei den höherwertigen molekulardispersen Elektrolyten. Ein Versuch in Fällen, wo die Überführungsmethode gegenüber der Aktivität der Gegenionen offenbar zu geringe Beweglichkeiten derselben im elektrischen Felde liefert, dieses Verhalten aus der Assoziation der Gegenionen an das entgegengesetzt wandernde Kolloidion verständlich zu machen, findet sich bei Pauli-Valkó (loc. cit.). Im allgemeinen werden alle Erklärungsversuche von der Erfahrung ausgehen müssen, daß das im elektrischen Felde bewegte, höherwertig funktionierende Kolloidion eine gesteigerte Bremswirkung auf die Gegenionen ausübt, ein Effekt, der sich für die Methoden der Aktivitätsbestimmung nicht bemerkbar macht.

III.

Wie die weitere Untersuchung lehrte, liegen nun bei unserem Kongoblausol recht komplizierte Neutralisationsverhältnisse vor, deren Verfolgung zu neuen sowohl vom konstitutiven als auch vom kolloidchemischen Standpunkte beachtenswerten Ergebnissen führte.

Zur Aufklärung dieser Vorgänge wurde die potentiometrische Titration mittels unserer Glaselektrodenapparatur herangezogen. Zwecks Vermeidung von Volumkorrekturen dienten für jeden einzelnen Kurvenpunkt bereitete genaue Mischungen von Sol und Lauge. Von den 3 untersuchten Farbsolen, die prinzipiell das gleiche Ergebnis lieferten, sei hier das Kongoblausol III angeführt. Dasselbe wurde in einer Endkonzentration 0,19 g-Liter entsprechend $2{,}91 \cdot 10^{-4}$ m mit abgestuften Mengen NaOH versetzt potentiometrisch gemessen.

Wie schon erörtert, handelt es sich im Sol um aggregierte Farbmoleküle, welche überwiegend in der zwitterionischen Form (α) neben einer geringen Zahl azoider Anionen (β) mit H^+ als Gegenion vorliegen. Schreiben wir die Molekülhälfte der Form α schematisch $^-SO_3 \cdot R \cdot NH_2^+$, so vollzieht sich am Zwitterion die Protonabgabe etwa bei Natronlaugenzusatz unter Bildung von $NH_2 \cdot R \cdot SO_3^- \cdot Na^+$ (γ). Die Hälfte der aufladenden Farbmolekeln β im Sol würde durch $NH_2 \cdot R \cdot SO_3^- \cdot H^+$ dargestellt und mit Lauge das gleiche Farbsalz γ liefern. Es werden demnach sowohl von der zwitterionischen als auch von der azidoiden Form je ganzes Farbmolekel zwei Protonen bei Laugenzusatz abgegeben. Daß in den Solteilchen die Gruppen sämtlicher Farbmoleküle vollkommen reaktionszugänglich vorliegen müssen, wurde schon bei früheren Anlässen betont und hat sich auch in den folgenden Versuchen bestätigt.

Unter diesen Umständen wäre somit für einen Gehalt m an Farbmolekeln ein Laugenverbrauch (Protonabgabe) $2\,m$ zu erwarten. Zur besseren Übersicht wurde, ähnlich wie es vor längerer Zeit bei den Eiweißkörpern[15]) durchgeführt worden ist, aus der OH-Aktivität (a_{OH}) der Mischung, die vom Farbsol neutralisierte Lauge (n_{OH} geb.)

[15]) Vgl. Pauli-Valko, Kolloidchemie der Eiweißkörper, 2. Aufl. (Dresden u. Leipzig 1933). Daselbst (S. 38) eine kritische Erörterung der obigen Formel.

mittels der Formel n_{OH} geb. $= n - \frac{a_{OH}}{f_a'}$ abgeleitet. Hier stellt n die zugefügte Laugennormalität dar. Der Wert des Aktivitätskoeffizienten f_a' wurde nach der Normalität n des Gegenions Na gewählt. Er betrug übrigens selbst in den höchsten Laugenzusätzen nur 0,98, so daß die Korrektur von a_{OH} praktisch verschwindet. Fig. 4 gibt die pro Millimol Kongoblau gebundenen Millimole Lauge abhängig vom p_H wieder.

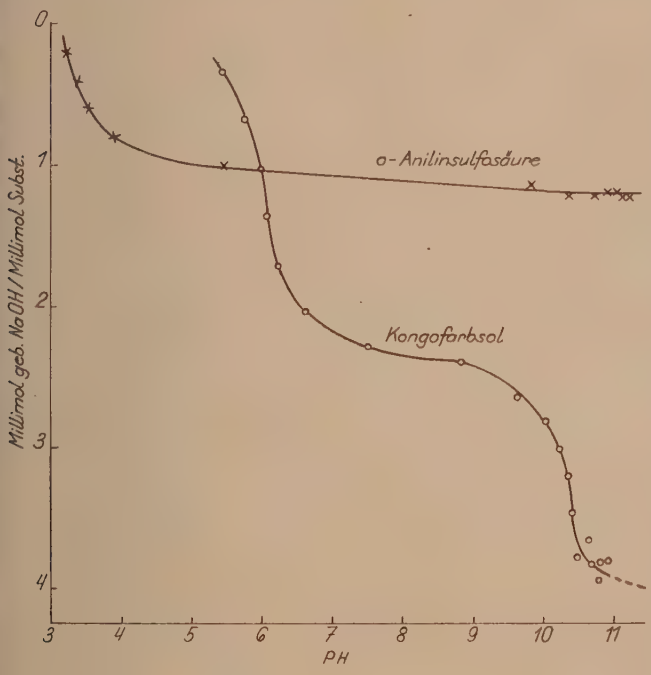


Fig. 4

Die Titrationskurve lehrt, daß bei Zugabe von 2 Millimol Lauge je Millimol Farbstoff ein $p_H = 6{,}6$, also nahe der Neutralpunkt erreicht ist. Dieser Punkt fällt übrigens mit einem deutlichen dritten Knick der weitergeführten konduktometrischen Titrationskurve zusammen (in Fig. 2 nicht wiedergegeben), der gleichfalls einen gewissen Abschluß der Salzbildung bei 2 Millimol je Farbmolekül anzeigt.

Nun geht die Laugenbindung zwischen $p_H = 6{,}6$ bis 8,8 zunächst in geringem Maße weiter, um überraschenderweise mit steigendem p_H sehr stark zuzunehmen und einem Grenzwert von 4 Mol je Farbmolekül gegen $p_H = 12$ zuzustreben. Es ist also auf der alkalischen Seite des p_H eine neue Säurefunktion an diesem Molekül aufgetreten, die schließlich zur vollständigen Bildung eines vierwertigen Farbanions führt. Der allmähliche Übergang des Laugenverbrauchs zwischen $p_H = 6{,}6$ bis 8,8 ist offenbar als Anstieg der OH^--Aktivität bis zur entsprechenden Zurückdrängung der Hydrolyse des gebildeten zusätzlichen Farbsalzes zu betrachten. Sehr schön tritt die stetige Bildung des 4-wertigen Farbanions an der nächsten Fig. 5 hervor, welche die gebundene Lauge darstellt, wobei die logarithmische Schrumpfung in den höheren p_H der Fig. 4 vermieden erscheint. Fig. 4 und 5 enthalten zum Vergleich als Beispiel die Laugenbindungskurven einer käuflichen (nicht besonders gereinigten) Orthoaminobenzolsulfosäure, welche erwartungsgemäß um 1 Millimol Lauge je Millimol Substanz, nahe $p_H = 7$, eine Sättigung der Laugenbindung anzeigen, die auch bei höherem p_H praktisch[16]) konstant bleibt. Sulfanilsäure, die Paraverbindung, verhielt sich völlig analog. Titrationen von Verbindungen solcher Art lassen somit keinen Anstieg des Laugenverbrauchs etwa unter Bildung eines Hydroxo-Doppelsalzes erkennen.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die konstitutive Erklärung der zusätzlichen Protonabgabe, welche nahe dem neutralen p_H vorerst in geringem Maße beginnt, von der dort bestehenden azoiden Form (Fig. 6a I) ausgehen muß, für die wir, wie in allen folgenden Betrachtungen die Darstellung einer Hälfte des Farbmoleküls benützen. Neben dieser

Fig. 5

[16]) Ein geringer Mehrverbrauch ist durch einen bei diesem niedrigen Laugenzusatz schwer vermeidbaren CO_2-Fehler mitbedingt.

azoiden Form müssen wir auch eine chinoide annehmen (Fig. 6a II), die mit der ersteren tautomer ist.

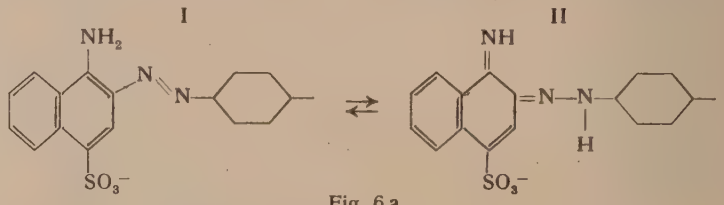


Fig. 6a

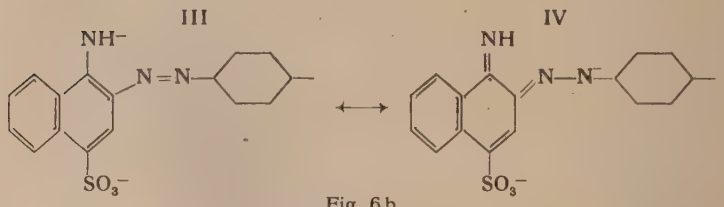
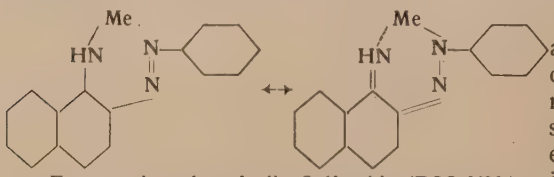


Fig. 6b

Diese Anionen stehen im Verhältnis der Mesomerie, da sie lediglich durch eine innermolekulare Elektronenverschiebung ineinander überführbar sind. Es handelt sich also hier um zwei „Grenzformen", die den wahren „Zwischenzustand" des Farbions eingrenzend beschreiben.

Die ungewöhnlich stark saure Natur des dreibindigen Stickstoffs (im Verhältnis zur spontanen Hydrolyse des Natriumamids) dürfte mit der Existenz dieser Mesomerie zusammenhängen, die stets mit einem Minimum an Energie, also mit erhöhter Stabilität verknüpft ist [vgl. E. Hückel[17])].

In diesem Zusammenhang sei auch auf die von A. Cremonini[18]) und kürzlich auch von P. Pfeiffer[19]) und seinen Mitarbeitern dargestellten Metallkomplexe der Ortho-amino-azoverbindungen hingewiesen, deren Stabilität, wie wir in Übereinstimmung mit B. Eistert[20]) annehmen, die gleichen Gründe hat:



Ferner sei noch auf die Sulfamide (RSO_2NH_2) verwiesen, die bei mäßig alkalischer Reaktion gleichfalls ein Proton abgeben. Bei diesen bewirkt offenbar die Substitution durch die Sulfongruppe die Lockerung des einen Protons.

[17]) E. Hückel, Z. Elektrochem. **43**, 752, 827 (1937).
[18]) A. Cremonini, Caz. Chim. It. **58**, 372 (1928).
[19]) P. Pfeiffer und Mitarbeiter, J. prakt. Chem. **149**, 217 (1937).
[20]) Freundliche Privatmitteilung von Herrn Eistert. Vgl. auch B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie (Stuttgart 1938), im Druck.

Durch Protonabgabe erhalten wir aus beiden die folgenden doppelt geladenen Anionen (Fig. 6b, III und IV).

Bei unserem Kongorot wäre in höherem p_H übrigens grundsätzlich auch die Vorstellung einer stufenweisen Verschiebung des H beim Übergang der azoiden zur chinoiden Form (Fig. 6a, I $\rightleftarrows$ II) nicht auszuschließen. Dabei könnte das H, über das 2er C-Atom des Naphthyls zum benachbarten N gelangend, zwei Zwischenstufen bilden, von denen die letztere eine stabilere azo-chinoide Übergangsform wäre. Diese würde mit ihrem sauren Charakter zugleich an die Bindungsverhältnisse des mittleren N der Stickstoff-Wasserstoffsäure N_3H erinnern, deren Stärke derjenigen einer Essigsäure entspricht.

Es ist nun von Interesse, daß auf der sauren Seite in neueren Arbeiten [21]) bei Protonaufnahme seitens unserer azoiden Form gleichfalls drei Gleichgewichtsstufen postuliert werden (Fig. 7).

Bemerkenswert ist hier das angenommene mesomere Gleichgewicht zwischen einem chinoiden (Immoniumform IIIa) und azoiden (Azeniumform IVa) blauen Zwitterion, dem in unserem Falle die Mesomerie der Formen III und IV (Fig. 6b) als Gegenstück entsprechen würde.

Durch die hier angegebenen Übergangsformen auf der alkalischen (und sauren) Seite ist die Zahl der dabei möglichen Molekülvarianten insofern nicht erschöpft, als eine weitgehende, wechselseitige Unabhängigkeit der Umlagerungen in den einzelnen Hälften der Farbmoleküle anzunehmen ist. Dadurch muß es zu einer beträchtlichen Vermehrung der möglichen Molekülarten kommen. Solche spiegelbildliche Verschiedenheiten im molekularen Aufbau können die Unterlage verschiedener Leistungen beider Molekülhälften

[21]) W. Dilthey und R. Wizinger, J. prakt. Chem. **118**, 321 (1928); C. Bury, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2115 (1935); B. Eistert, Z. angew. Chem. **49**, 33 (1936). Ein vorzüglicher Überblick bei E. Valkó, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung (Berlin 1937), 382.

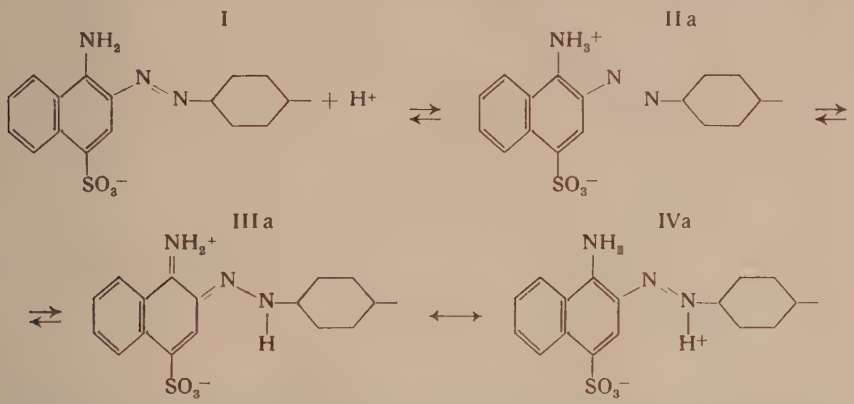


Fig. 7. I. Rotes azoides Anion von Kongorot. IIa. Rotes azoides Zwitterion (Ammoniumform), unstabil). IIIa. Blaues chinoides Zwitterion (Ammoniumform). IVa. Blaues azoides Zwitterion (Azeniumform).

für den Aufbau und die Gestalt der Solteilchen bilden. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß ein halb saures azoides, halb zwitterionisches Molekül auf der einen Seite eine aufladende, auf der anderen eine anheftende Funktion im Teilchen ausüben kann. Auch könnte schon eine unsymmetrische Inaktivierung oder Dipolbildung die Assoziation der Hälften zweier Moleküle unter Verlängerung des Aggregates und Bildung stäbchenförmiger Teilchen begünstigen. In diesem Zusammenhang wäre vielleicht auf die Beobachtungen von H. Zocher[22]) über die Strömungsdoppelbrechung von Benzopurpurinsolen und von H. Freundlich, C. Schuster und H. Zocher[23]) über den Einfluß von NaCl auf die zeitliche Änderung der Strömungsanisotropie in Benzopurpurinlösungen zu verweisen.

IV.

Die hier dargelegten konstitutiven Verschiebungen werden sich notwendig auch im kolloidchemischen Verhalten auswirken, vor allem im Assoziationsgrad der Farbmolekeln. Über den Assoziationszustand der Benzidinfarbsalze und dessen Bedingungen sind durch die neueren Arbeiten von C. Robinson[24]) und insbesondere E. Valkó[25]) auf Grund von Bestimmungen der Diffusionskonstante unsere Kenntnisse wesentlich erweitert worden. Darnach wechselt der Assoziationszustand sowohl mit der Konzentration des Farbsols als auch mit dessen Elektrolytgehalt. Der Anstieg des letzteren wird vor allem durch die gesteigerte Inaktivierung der Gegenionen an den stark polyvalente Kolloidionen bildenden Farbsolen von Bedeutung sein. Dabei werden die der Assoziation entgegenwirkenden elektrostatischen Abstoßungskräfte herabgesetzt. Es besteht aber auch eine weitere konstitutive Bedingtheit der Assoziation. Sie tritt uns schon in dem beträchtlichen Unterschied der Aggregation der Farbsalze Kongorot und Benzopurpurin 4 B entgegen, die sich nur im Mittelstück — bei letzterem Tolidin statt Benzidin — unterscheiden. Daß das reine azidoide Kongoblausol mit seinem Reichtum an zwitterionischen Molekülen einen hohen Assoziationszustand aufweisen muß, lehrt schon die Größe des beobachteten Kolloidäquivalentes K, das hier selbst mit rund 40 Farbmolekeln je freie Ladung gefunden werden kann. Zugleich weist jedoch die hier festgestellte Beziehung $f_\lambda < f_a$ auf eine starke Polyvalenz der Kolloidionen hin. Dementsprechend müßte der Assoziationsfaktor ein mehrfaches des K betragen. In unserem Kongoblausol I (Tabelle I) betrug wohl das Kolloidäquivalent K (je aktives H^+) nur 8 und nach der Gesamtazidität c_H ergaben sich etwa 4 Moleküle je ionogene Säuregruppe. Auch bei diesem stark aufgeladenen Sol muß der Assoziationsgrad ein erhebliches Vielfaches von K darstellen. Anderseits vermindert sich beim Farbsalz Kongorot, dem die azoide Form I zugrunde liegt, der Assoziationsgrad in sehr verdünnter Farblösung nach Valkó[26]) auf 9. Unzweifelhaft wird der Übergang aus der bivalenten azoiden Form in das tetravalente Farbanion aus elektrostatischen Gründen im Sinne einer Ab-

[22]) H. Zocher, Z. physik. Chem. **98**, 293 (1921).
[23]) H. Freundlich, C. Schuster und H. Zocher, Z. physik. Chem. **105**, 119 (1923); H. Zocher, Kolloid-Z. **37**, 336 (1925).
[24]) C. Robinson, Trans. Faraday Soc. **31**, 245, 277 (1935).
[25]) E. Valkó, Trans. Faraday Soc. **31**, 230 (1935); neueste Übersicht bei E. Valkó, Kolloidchem. Grundlagen der Textilveredlung (Berlin 1937), 355.
[26]) E. Valkó, Kolloidchem. Grundlagen der Textilveredlung (Berlin 1937), 355.

schwächung der Aggregationskräfte wirken. Allerdings wird dieser Effekt durch die erhöhte Inaktivierung der Gegenionen herabgemindert werden.

Die Natur der aggregierenden Kräfte ist noch weiteren Studiums bedürftig. Neben dipolischen Gruppen kommen für solche Fälle nach der Auffassung von B. Eistert und E. Valkó[26]) auch koordinative Bindung durch ein gemeinsames Elektronenpaar zwischen einem koordinativ ungesättigten Rezeptor-Atom und einem die Bindungselektronen abgebenden Donator-Atom in Betracht. Das geläufigste Beispiel dafür stellen „Wasserstoffbrücken" dar, für deren Ausbildung z. B. N-Atome der Farbionen verfügbar wären.

Auch die sehr interessanten Beobachtungen von Wo. Ostwald und R. Walter[27]) über die Löslichkeit von Farbsäuren und Farbsalzen insbesondere des Benzopurpurins in ihrer Abhängigkeit vom Bodenkörper bei wechselndem Zusatz von Lauge (mit und ohne Zugabe von KCl) scheinen uns durch ergänzende Messungen im Sinne unserer Erfahrungen einer elektrochemisch-konstitutiven Analyse sehr wohl zugänglich.

Schließlich wäre noch hervorzuheben, daß durch unsere Beobachtungen auch die bisher ausstehende konstitutive Grundlage der Hypsochromie von Kongorot in höherem Alkaligehalt geboten wird.

Einer Übertragung unserer Ergebnisse auf die ganze Klasse von Farbstoffen verwandten Baues dürften keine grundsätzlichen Bedenken entgegenstehen. Hier sind wertvolle Erweiterungen unserer Erkenntnisse durch eine Ausdehnung der Beobachtungen auf aus solchen Verbindungen passend gewählte „Molekülmodelle" zu erwarten.

[27]) Wo. Ostwald und R. Walter, Kolloid-Z. **76**, 291; **77**, 54 (1936).

Zusammenfassung.

1. Erstmalige potentiometrische Bestimmung der H^+-Aktivitäten (Glaselektrode) und Ableitung der Aktivitäts- und Leitfähigkeitskoeffizienten des Gegenions an einem hochgereinigten negativen Hydrophoben, dem Kongoblausol und dessen Verdünnungen. Es fand sich die für polyvalente Kolloidelektrolyte (hydrophile und hydrophobe) anscheinend charakteristische zuerst am Al-oxydsol (Pauli-Valkó) festgestellte Beziehung $f_\lambda < f_a$ der Abweichungskoeffizienten der Gegenionen, die auch in den höchsten erreichten Solverdünnungen fortbesteht.

2. Mittels potentiometrischer Messungen werden die Neutralisationsverhältnisse des Kongofarbsols mit Lauge auch im alkalischen Bereich geprüft. Dabei zeigt sich, daß bis nahe zum Neutralpunkt erwartungsgemäß 2 Millimole Lauge je Millimol Farbstoff verbraucht werden. Anschließend konnte im Bereich von $p_H = 8$—12 das Hinzukommen einer weiteren Laugenbindung bis zum Grenzwert von insgesamt 4 Millimolen je Millimol Farbstoff als die Bildung eines bisher unbekannten tetravalenten Farbanions festgestellt werden. Die konstitutiven Unterlagen dieser zusätzlichen Protonabgabe des Farbmoleküles werden näher erörtert und auf die mehrfachen sich hier ergebenden Anwendungsmöglichkeiten kurz verwiesen.

* * *

Zum Schlusse erlaubt sich der eine von uns (Sz.) für die Gewährung eines ungarischen, staatlichen Auslandstipendiums seinen ergebensten Dank auszusprechen.

Über reine Silberjodidsole.

Von H. de Bruyn und J. Th. G. Overbeek. (Eingegangen am 13. Mai 1938.)

(Aus dem van 't Hoff-Laboratium der Ryksuniversiteit, Utrecht).

Verwey und Kruyt[1]) haben gezeigt, daß das Silberjodidsol ganz besonders geeignet ist zum Studium der Eigenschaften von hydrophoben Kolloiden. Die Herstellung dieses Sols ist sehr einfach. Die Zusammensetzung nach Elektrodialyse und Elektrodekantation ist gut bekannt und schematisch zu schreiben als $(AgJ)J' + H^\cdot$. Die Anzahl der adsorbierten potentialbestimmenden J'-Ionen ist im Verhältnis zur totalen Oberfläche gering. Aus dem Adsorptionsvermögen der Sole geht hervor, daß auf 400 Oberflächenelementen ein J'-Ion adsorbiert wird, die „Doppelschicht-Kapazität" also von derselben Größenordnung ist wie beim Hg[2]). Die Konzentration der Sole läßt sich ohne Beschwerden steigern bis 10 oder mehr Gewichtsproz. AgJ. Die Normalität der aufladenden J'-Ionen und der $H^\cdot$-Ionen ist dann ungefähr 10^{-3} n. Neben Solteilchen und

[1]) E. J. W. Verwey und H. R. Kruyt, Z. physik. Chem., Abt. A **167**, 137, 149 (1933); **167**, 312 (1934).

[2]) E. J. W. Verwey, Diss. (Utrecht 1934), 46. Über das Adsorptionsvermögen der AgJ-Sole und dessen Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren (Solkonzentration, Art und Valenz der Gegenionen) wird in der Doktorarbeit des einen von uns (de Bruyn) Näheres berichtet werden. An derselben Stelle erscheint dann eine ausführliche Beschreibung der auch für die vorliegenden Untersuchungen angewandten Methodik der elektrometrischen Ionenbestimmung in AgJ-Solen.

Gegenionen findet sich nur eine sehr kleine Gleichgewichtskonzentration von freien J'- und H·-Ionen vor. Die von Pauli und Valkó[3]) festgestellte Diskrepanz zwischen elektrophoretischer und totaler Ladung ist beim AgJ-Sol, wenn auch nicht ganz abwesend, doch viel weniger ausgeprägt als bei den meisten anderen hydrophoben Kolloiden.

Der Aufbau des AgJ-Sols scheint also einfacher zu sein als der der meisten anderen Sole, und man ist berechtigt zu versuchen, an diesem einfachen Beispiel zu einer besseren Einsicht in das Wesen der hydrophoben Kolloide vorzudringen.

Bei weiteren Arbeiten mit dem Silberjodid-Sol hat sich aber gezeigt, daß es sehr schwierig ist, wirklich reine azidoide AgJ-Sole, die obigem Schema $(AgJ)J' + H^{\cdot}$ entsprechen, zu bereiten.

Da unsere Erfahrungen über die Solbereitung auch für Untersuchungen an anderen Solen wichtig sein können, haben wir sie hier, abgesehen von jeder weiteren Problemstellung, wiedergegeben.

Herstellung der Sole.

Es wurden Lösungen von 50 Milliäqu. $AgNO_3$ und 55 Milliäqu. KJ je in 500 ccm doppelt destilliertem Wasser schnell vermischt. Die Sole wurden durch Elektrodialyse und drei- bis fünfmalige Elektrodekantation gereinigt und eingeengt auf einer Arbeitskonzentration von 250 Milliäqu. AgJ pro Liter = 60 g AgJ pro Liter.

Die elektrometrisch bestimmte J'-Ionenaktivität dieser Sole war ungefähr 10^{-5} n.

Wegen verschiedener Verbesserungen der Elektrodialyse vgl. de Bruyn und Troelstra[4]).

Nach Verwey und Kruyt verhalten sich genügend lange dialysierte AgJ-Sole wie Lösungen einer starken Säure. Die Konzentration der aufladenden J'-Ionen wird nach diesen Autoren am bequemsten durch elektrometrische oder Leitfähigkeitstitration der sie kompensierenden H·-Ionen bestimmt.

In den Titrationskurven zeigen sich aber einige Abweichungen vom Verhalten einer starken Säure. Auch ist es merkwürdig, daß man beim Zufügen von $AgNO_3$ zu einem AgJ-Sol viel mehr $AgNO_3$ zur vollständigen Flockung braucht, als mit dem Gehalt an H·-Ionen übereinstimmt[5]).

Man sollte doch erwarten, daß eine dem H·-Ionengehalt genau äquivalente Ag·-Ionenmenge genügen würde, um alle aufladenden J'-Ionen in ungelöstes AgJ umzusetzen und so die Doppelschicht vollkommen zu vernichten.

Wir haben nun von verschiedenen AgJ-Solen die Titrationskurven bestimmt und analysiert.

Bei der elektrometrischen Titration wurde die E.M.K. zwischen einer Glaselektrode und einer AgJ-Elektrode in CO_2-freier Stickstoffatmosphäre gemessen.

Während der Titration mit NaOH ändert sich die J'-Ionenaktivität nur um einen sehr kleinen Betrag, so daß die ganze Änderung der E.M.K. der Änderung der p_H zugeschrieben werden konnte. Die E.M.K. wurde gemessen in Kompensationsschaltung; als Indikator diente ein Röhrenvoltmeter (Philips 4060).

Die Leitfähigkeitsmessungen sind bei 1000 Perioden ausgeführt worden. Die Temperatur wurde annähernd konstant gehalten durch Stellen der Leitfähigkeitszelle in ein Wasserbad. Nach jeder Zugabe von Lauge besorgte ein Strom reinsten Stickstoffes die Durchmischung.

Der besseren Übersicht wegen sind alle Kurven in dieser Arbeit in gleichem Maßstab gezeichnet worden.

Wenn man reinen HJ mit NaOH titriert, erhält man untenstehende Kurven.

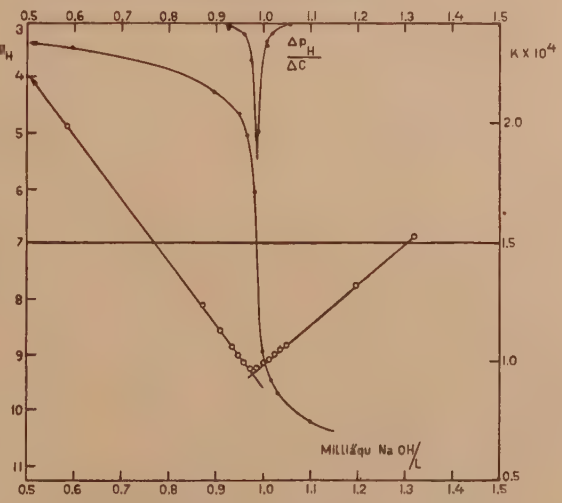


Fig. 1. Titration von $\frac{n}{1000}$ HJ mit $\frac{n}{100}$ NaOH.

Die Äquivalenzpunkte der beiden Kurven fallen innerhalb des Versuchsfehlers zusammen. Wenn die Lauge vollkommen karbonatfrei ist, ist das Minimum der Leitfähigkeitskurve nur sehr wenig abgerundet.

Wenn man in genau derselben Weise ein AgJ-Sol titriert, sind folgende Änderungen gegenüber dem Verhalten von HJ festzustellen.

[3]) Pauli und Valkó, Elektrochemie der Kolloide S. 275, 276, 280. Vgl. A. J. Rutgers und J. Th. G. Overbeek, Z. physik. Chem., Abt. A **177**, 29 (1936).

[4]) H. de Bruyn und S. A. Troelstra, Kolloid-Z. **84**, 192 (1938).

[5]) Verwey und Kruyt, loc. cit. S. 156.

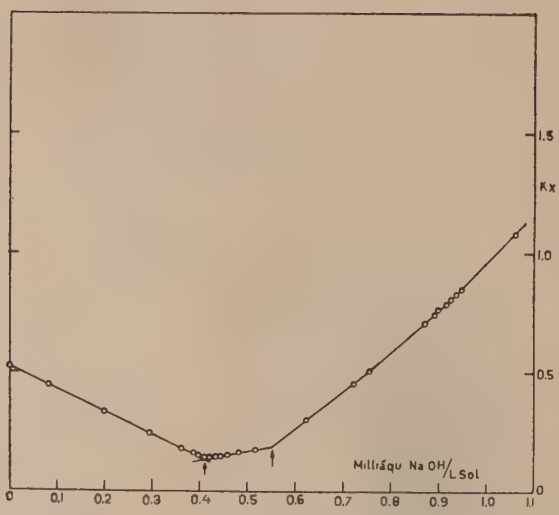


Fig. 2a. Leitfähigkeitstitration von AgJ-Sol „A" mit n/100 NaOH.

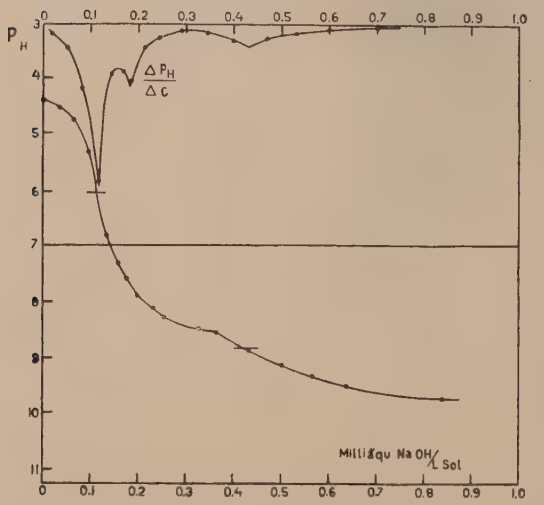


Fig. 2b. Elektrometrische Titration von AgJ-Sol „IX" mit n/100 NaOH.

1. Die Neigung des ersten Astes der Leitfähigkeitskurve ist viel geringer als beim HJ. Über die sehr viel verringerte Wanderungsgeschwindigkeit der $H^{\cdot}$-Ionen, die hier zugrunde liegt, und die den Einfluß der zentralen Teilchen auf die Beweglichkeit der Gegenionen anzeigt, wird in der Doktorarbeit des einen von uns (Overbeek) Näheres berichtet werden.

2. Abgesehen von dieser Merkwürdigkeit, die sich bei allen konzentrierten AgJ-Solen wiederfindet, zeigt sich unmittelbar nach dem Minimum der Leitfähigkeitskurve eine kürzere oder längere Strecke, wo die Leitfähigkeit nur sehr langsam ansteigt. Bei höherer Konzentration findet man dann die normale Neigung des Laugeastes. Die drei Äste der Leitfähigkeitskurve sind durch ziemlich ausgesprochene Knicke voneinander getrennt.

3. Auch in der elektrometrischen Titrationskurve treten zwei Sprünge auf. Der erste Sprung liegt immer bei einem $p_H < 7$[6]).

Zeigt der Säureast der Leitfähigkeitstitrationskurve beim Sol eine geringere Neigung wie beim reinen HJ, so ist der Säureast der elektrometrischen Titrationskurve für beide nicht wesentlich verschieden. Elektrometrisch verhält sich also das (AgJ)$J'H^{\cdot}$-Sol wie eine starke Säure.

Aus den Titrationskurven findet man für dieses AgJ-Sol „A" zwei charakteristische Konzentrationen, $0{,}41 \cdot 10^{-3}$ n und $0{,}56 \cdot 10^{-3}$ n, während die Ausflockung mit $AgNO_3$ erst vollständig ist, nachdem ungefähr $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ Äqu. $Ag^{\cdot}$ pro Liter zugefügt worden sind.

Das Auftreten von zwei Knicken (resp. Sprüngen) in den Titrationskurven ist aber recht unverständlich. Wissen wir doch, daß die ionogenen Gruppen des AgJ-Sols einwertig sind, so daß hier nicht zwei verschiedene Dissoziationsstufen nacheinander reagieren können. Das Nacheinanderreagierenlassen von lose und fest gebundenen $H^{\cdot}$-Ionen („Stern"- und „Gouy"-Ionen) oder die Annahme einer OH'-Ionenadsorption führt auch keine befriedigende Erklärung herbei.

Die Lösung des Rätsels ist aus den Titrationen der Flockungsfiltrate gefunden worden.

Das Sol wurde koaguliert, einmal durch Zufügen von $AgNO_3$ bis zum Ladungsnullpunkt[7]). Die Doppelschicht der Teilchen ist vollkommen vernichtet worden, so daß alle Gegenionen sich als HNO_3 oder als Nitrate in der intermizellaren Flüssigkeit vorfinden.

Anderseits wurde geflockt mit nicht zu wenig $Ba(NO_3)_2$, wobei die Gegenionen durch Austauschadsorption in die intermizellare Flüssigkeit übergehen. In beiden Fällen wurde das koagulierte Sol während 24 Stunden bei 100° in zugeschmolzenen Röhren gealtert, um die Kapazität der Doppelschicht auf einen so gering als möglichen Betrag herabzudrücken.

Die Titrationskurven ergeben Fig. 3 und 4.

[6]) Wenn man die Titrationskurven von Verwey und Kruyt (l. c. S. 157, 158) im hier benutzten Maßstab umzeichnet, zeigen ihre Sole genau dasselbe Verhalten.

[7]) Bei einem Übermaß von Silbernitrat wird das AgJ wieder teilweise peptisiert als positives Sol.

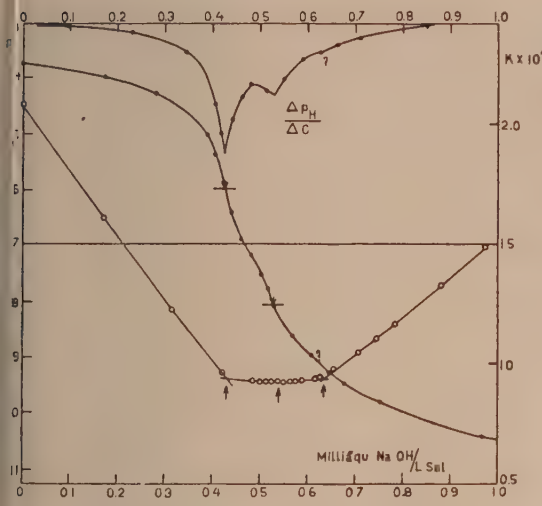


Fig. 3. Sol „A" geflockt mit $AgNO_3$.

Die Leitfähigkeitstitrationskurve des mit $AgNO_3$ geflockten Sols zeigt wieder zwei (vielleicht drei) Knicke. Der erste, absteigende Ast hat die gleiche Neigung wie der erste Ast der HJ-Kurve und zeigt ein Neutralisieren von freien H^+-Ionen an. Der H^+-Ionengehalt des Sols war also in der Ordnung $0{,}43 \cdot 10^{-3}$. Aber die normale Neigung der NaOH-Zufügung zeigt sich erst von der Konzentration $0{,}63 \cdot 10^{-3}$ an. Zwischen diesen zwei Konzentrationen wird noch Lauge verbraucht.

Das gleiche Ergebnis liefert die elektrometrische Titration. Der erste Sprung liegt bei $0{,}42 \cdot 10^{-3}$ (p_H 6). Ein zweiter weniger ausgesprochener bei $0{,}52 \cdot 10^{-3}$ (p_H 8) und möglicherweise ein dritter Sprung bei $0{,}62 \cdot 10^{-3}$ (p_H 9).

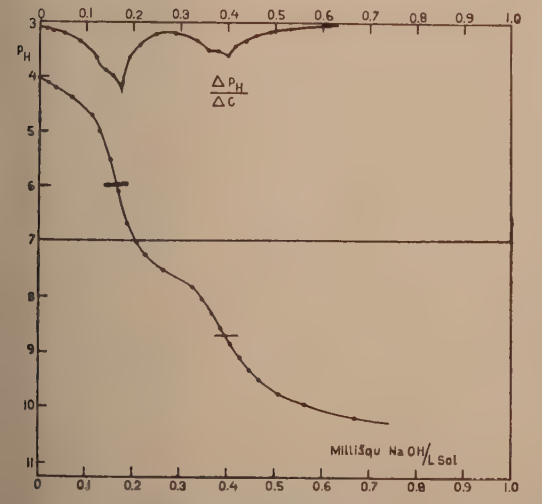


Fig. 4. Intermizellare Flüssigkeit von Sol „IX" nach der Zugabe von $Ba(NO_3)_2$.

Die Leitfähigkeit des mit $Ba(NO_3)_2$ geflockten Sols ist ziemlich hoch. Deshalb ist nur die elektrometrische Titrationskurve wiedergegeben. Zum Vergleich seien die Kurven (Fig. 5 und 6) herangezogen, die man erhält bei Titrationen von Gemischen von einer starken Säure, wie HJ mit

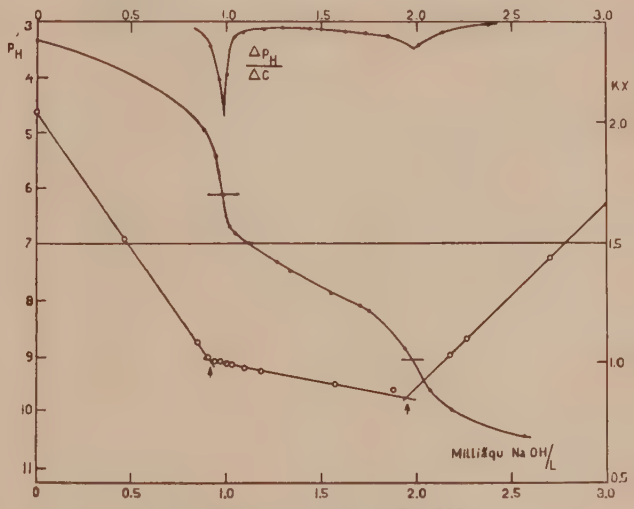


Fig. 5.[8]). Titrationskurven von HJ + Pb $(NO_3)_2$ 0,001 n + 0,001 n.

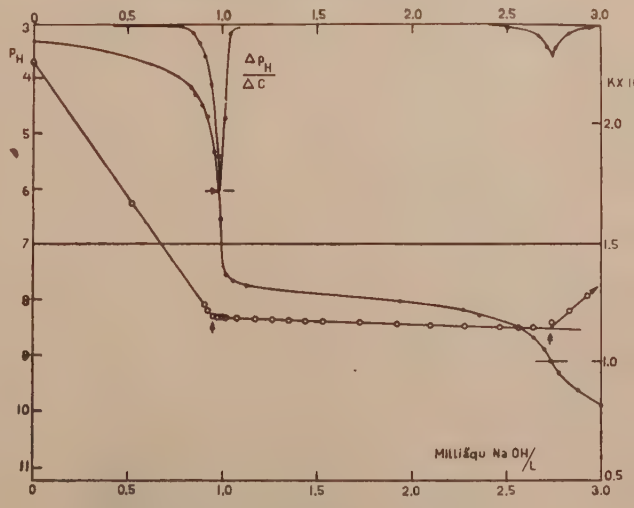


Fig. 6.[8]). Titrationskurven von HJ + Zn $(NO_3)_2$ 0,001 n + 0,00175 n.

[8]) Zu der Leitfähigkeitstitration sind die Lösungen ungefähr $2^1/_2$fach verdünnt worden. Indem die Einheit entlang der Abszisse dementsprechend kürzer gewählt worden ist, bleiben die Neigungen der Kurven untereinander vergleichbar.

Nitraten von Metallen wie Zn oder Pb, die ein unlösliches Hydroxyd bilden können. Es zeigt sich eine überraschende Ähnlichkeit dieser Kurven mit den Titrationskurven von koagulierten AgJ-Solen, und wir vermuten schon, daß die Sole neben $H^{\cdot}$ noch andere Gegenionen enthalten haben.

Vollkommen überzeugend sind dann die polarographischen[9]) Stromspannungskurven von unseren Flockungsfiltraten, aus denen eindeutig hervorgeht, daß das Sol „A" ungefähr $6 \cdot 10^{-5}$ n Cu- und $8 \cdot 10^{-5}$ n Zn-Ionen enthalten hat[10]).

Es zeigt sich also, daß das Auftreten zweier Knicke auf eine Verunreinigung des Sols zurückzuführen ist. Die Sole sind nie rein azidoid gewesen, sondern immer haben sie neben $H^{\cdot}$-Ionen eine größere oder kleinere Menge $Cu^{\cdot\cdot}$- und $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen als Gegenionen enthalten.

Eine ähnliche Erfahrung haben Gillis und Eeckhout[11]) gemacht bei dem Studium des Ionenaustausches an AgJ-Solen.

Wir schließen also, daß unser Sol „A" neben $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ n $H^{\cdot}$ noch $0{,}14 \cdot 10^{-3}$ n $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ als Gegenionen enthalten hat und vielleicht noch $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ n $Ca^{\cdot\cdot}$ oder $K^{\cdot}$-Ionen, die kein unlösliches Hydroxyd formen. (Das Letzte, weil das Sol erst durch $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ n $AgNO_3$ vollkommen koaguliert wurde).

Jetzt ergibt sich die Frage, woher diese Verunreinigungen bei den von uns verwendeten Solen stammen und wie sie beseitigt bzw. von vornherein vermieden werden können. Denn ein Arbeiten mit AgJ-Solen, die als Gegenionen neben $H^{\cdot}$-Ionen noch so viel andere Ionen[12]) enthalten, wäre zu vergleichen mit einem Studium der Eigenschaften von Salzsäure an einem Präparat, das noch 25 bis 60 Proz. $ZnCl_2$ enthält. Als Hauptquelle dieser Verunreinigung läßt sich das destillierte Wasser nachweisen, mit dem die Elektrodenräume des Dialysators gespült werden (vgl. auch Gillis und Eeckhout loc. cit.).

Zur Bereitung von 1 Liter Sol von 250 Millimol/Liter AgJ wurden ungefähr 500 Liter destilliertes Wasser verbraucht, wovon 250 Liter durch den Anodenraum passieren; alle positiven Ionen werden vom elektrischen Feld aus der Anodenkammer in die Solkammer geführt und offenbar vom AgJ festgehalten[13]).

Die polarographische Analyse von destilliertem Wasser (jedesmal 1 Liter eingeengt bis auf 0,5 oder 1 ccm) hat gezeigt, daß das destillierte Wasser zwischen 0,5 und $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ gr. äq. $Cu^{\cdot\cdot}$ und zwischen 0,2 und $0{,}6 \cdot 10^{-6}$ gr. äq. $Zn^{\cdot\cdot}$ neben Spuren $Pb^{\cdot\cdot}$ und Eisen enthalten hat. Das überwiegende Auftreten von Kupfer und Zink rührt wahrscheinlich von schlecht verzinnten Stellen der Destillationsapparatur her, an denen das unterliegende Messing angegriffen werden kann. Bei einem Durchschnittsgehalt an Metallionen von 10^{-6} äq./Liter und der oben verwendeten Spülgeschwindigkeit würde 1 Liter Sol (250 Millimol AgJ/Liter) $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ gr. äq. Metallionen pro Liter enthalten, was der Größenordnung nach stimmt mit der oben angeführten Analyse von Sol „A" ($1{,}4 \cdot 10^{-4}$ äq. $Cu^{\cdot\cdot} + Zn^{\cdot\cdot}$).

Unser erster Versuch, die unerwünschten Ionen nachträglich durch Austausch mit HNO_3 zu beseitigen, ist gescheitert. Das konzentrierte Sol wurde wiederholte Male mit 10 Milliäqu./Liter HNO_3 versetzt und nach jeder Zugabe wieder gegen 2mal destilliertes Wasser dialysiert. Die flachen Äste der Leitfähigkeitstitration werden wohl etwas (bis 50 Proz.) kürzer, aber sie verschwinden nicht.

Bessere Resultate haben wir bekommen, indem wir von vornherein nur mit 2mal destilliertem Wasser arbeiteten. Nicht nur wurde das Sol in 2mal destilliertem Wasser bereitet, auch als Spülflüssigkeit während der ganzen Dialyse wurde 2mal destilliertes Wasser verwendet.

Das oben erwähnte 1mal destillierte Wasser wurde aus einem verzinnten Gefäß mit Tropfenfänger und Kühler von reinstem Silber noch einmal destilliert. Der $Cu^{\cdot\cdot}$- und $Zn^{\cdot\cdot}$-Gehalt dieses doppelt destillierten Wassers betrug $\sim 0{,}5$ bis $1 \cdot 10^{-7}$ n.

Eine eingehende Revision der Dialyse-Apparatur hat es ermöglicht, den Wasserverbrauch auf nur 100 bis 200 Liter pro Liter Sol von 250 Millimol/Liter zu bringen[14]).

Das Resultat dieser Verbesserungen war ein fast vollkommen reines Sol. Die Titrationskurven der Fig. 7 zeigen, daß der Metallionengehalt dieses

---

[9]) J. Heyrovský, Physikalische Methoden der analytischen Chemie II, 261 (Leipzig 1936).

[10]) Herr J. A. W. van Laar hat freundlicherweise alle in dieser Arbeit benutzten Polarogramme aufgenommen, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen wollen.

[11]) Gillis und Eeckhout, Natuurwetensch. Tijdschr. **19**, 49 (1937).

[12]) In verschiedenen in analoger Weise bereiteten AgJ-Solen hat der Gehalt an fremden Metallionen geschwankt zwischen $^1/_3$ und 2mal dem Gehalt an $H^{\cdot}$-Ionen.

[13]) In einem Modellversuch, wobei die Anodenkammer mit 10^{-5} n $AgNO_3$-Lösung gespült wurde, war der $AgNO_3$-Gehalt bei Austritt aus dem Anodenraum auf 10^{-7} n gesunken.

[14]) Vgl. de Bruyn und Troelstra, loc. cit.

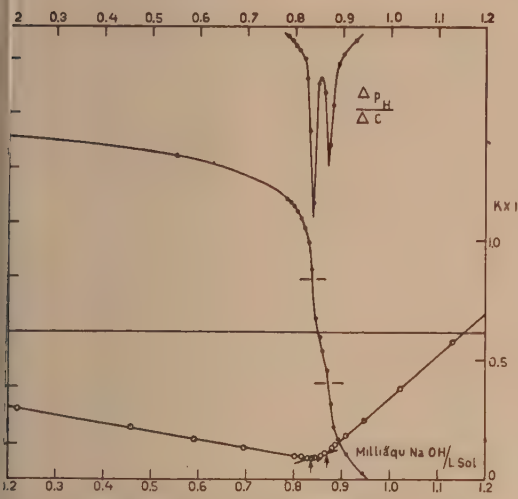


Fig. 7. Titrationskurven eines nahezu reinen Ag J-Sols.

Sols höchstens 4 Proz. der H·-Ionenmenge betragen kann.

Arbeitet man aber in derselben Apparatur mit 1 mal destilliertem Wasser als Spülflüssigkeit, so erhöht sich die Menge der unerwünschten Ionen wieder auf 12 bis 20 Proz.

Das Verwenden von Vorratsgefäßen aus gewöhnlichem, wenn auch lange ausgelaugtem Glas hat gegenüber Pyrex und Jenaglas keine Nachteile gebracht.

Es zeigt sich also, daß das Ag J-Sol sich als ideales Sol verhalten kann. Die vollkommen geraden Kurven der Leitfähigkeitstitration beweisen, daß der elektrochemische Charakter einfach ist. Abgesehen von der schon oben erwähnten Bremsung der H· und der anderen Gegenionen verhält sich ein reines Ag J-Sol wie eine starke Säure. Auch die Koagulation mittels $AgNO_3$ gibt bei diesen reinen Solen den gleichen Äquivalenzpunkt wie die Bestimmung der H·-Ionen.

Die von uns gefundenen Schwierigkeiten bei der Bereitung von rein azidoiden Silberjodidsolen dürfen auch für andere Fälle eine Warnung enthalten.

Die Elektrodialyse, die fast immer angewandte Technik, wenn es sich um die Herstellung von konzentrierten reinen Solen handelt, soll nur mit Vorsicht angewendet werden. Es ist unbedingt notwendig, den Elektrolytgehalt des benutzten Spülwassers zu kontrollieren. Ein Gehalt von Zn·· oder Cu·· von 10^{-7} n (d. i. weniger als 0,01 mg/Liter) kann sich schon bemerkbar machen. Zehnmal mehr ist im Falle des Ag J-Sols absolut unzulässig. In der Leitfähigkeit des benutzten Wassers hat man keine Kontrolle angesichts seiner Verwendbarkeit bei der Elektrodialyse. Gibt doch eine Verunreinigung von 10^{-6} n eine Erhöhung der Leitfähigkeit von der Ordnung 10^{-7} Ohm^{-1} cm^{-1}, während die Leitfähigkeit des Wassers, wenn Kohlensäure und Ammoniak nicht ausgeschlossen werden, größer als 10^{-6} Ohm^{-1} cm^{-1} ist.

Die oft befolgte Arbeitsweise, zuerst während längerer Zeit gegen 1 mal destilliertes Wasser zu dialysieren und nachher noch kurze Zeit gegen doppelt destilliertes Wasser, bewährt sich nicht, weil die während der ersten Periode aufgenommenen Kationen sehr schwer oder gar nicht austauschbar sind.

Schließlich soll man niemals aus der Form einer Titrationskurve Schlüsse ziehen auf den Aufbau der Doppelschicht, ehe man sich überzeugt hat, daß nicht ähnliche Erscheinungen wie die hier besprochenen eine Rolle spielen können.

Zum Schluß sei es uns vergönnt, Herrn Prof. Dr. H. R. Kruyt für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, herzlichst zu danken.

Zusammenfassung.

1. Mittels Elektrodialyse und Elektrodekantation gereinigte Silberjodidsole zeigen bei der elektrometrischen und Leitfähigkeitstitration einige Abweichungen vom Verhalten der starken Säuren.

2. Diese Abweichungen werden der Anwesenheit von Fremdionen wie Cu·· und Zn·· zugeschrieben, die einen Teil der H·-Ionen als Gegenionen verdrängt haben.

3. Diese Verunreinigungen stammen zum größten Teil aus dem für die Elektrodialyse benutzten Spülwasser.

4. Nur wenn doppelt destilliertes Wasser als Spülwasser angewandt wird, können Sole bereitet werden, bei denen die Gegenionen zu mehr als 98 Proz. aus H·-Ionen bestehen.

Zur Methodik der Elektrodialyse.

Von H. de Bruyn und S. A. Troelstra. (Eingegangen am 13. Mai 1938.)

(Aus dem van 't Hoff-Laboratorium der Ryksuniversiteit Utrecht).

In den letzten Jahren hatten wir in unserem Laboratorium das Bedürfnis, größere Mengen verschiedener, namentlich hydrophober Sole, scharf zu reinigen. Da nun die Elektrodialyse (E.D.) uns eine schnelle Reinigung und außerdem eine Konzentrierung gestattet, stellten wir uns die Aufgabe, eine möglichst billige, ausgiebige und zuverlässige Konstruktion zum Ausbauen der bestehenden Apparatur zu finden.

Wie bekannt spielt bei der E.D. neben dem elektrischen Transport die einfache Dialyse, d. h. die Diffusion durch die Membranen, eine wichtige Rolle, namentlich im Anfang, wenn der Konzentrationsunterschied zwischen Sol und Spülflüssigkeit groß ist. Bisweilen kann es sogar vorteilhaft sein, während der ersten Phase des Prozesses ohne Spannung zu dialysieren[1]). Weiter haben wir noch den elektro-osmotischen Erscheinungen, die an den Membranen auftreten können, Rechnung zu tragen, während schließlich die Elektrophorese Ursache der Elektrodekantation (E.Dek.) ist. Bei jedem Konstruktionsteil haben wir uns also die Frage zu stellen, welchen Anforderungen derselbe hinsichtlich jedes der genannten Prozesse genügen soll.

Grundform blieb der des bekannten Pauli-Modells; dieses ist konstruktiv das einfachste und eignet sich am besten zur E.Dek. In der stark schematisierten Fig. 1 sieht man die Mittel-

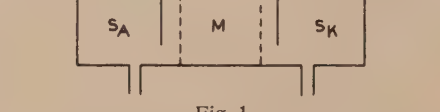


Fig. 1

kammer M durch zwei Membranen getrennt von den beiden Spülkammern S_A und S_K, die jede eine Elektrode enthalten. Die Mittelkammer müßte man sehr kurz und mit einem großen Durchmesser wählen, denn die Dialyse erfordert eine große spezifische Oberfläche[2]) und die E.D. ebenfalls, wenn die Elektrodenfläche im gleichen Maße ausgedehnt ist. Hier entscheidet das finanzielle Opfer, welches man bringen will; dabei ist es praktisch, eine Kammer gangbaren Formates zu wählen. Wir haben das ursprüngliche Format des großen Pauli-Modells beibehalten (inn. Durchm. 13 cm, Tiefe 6—7 cm, Inhalt $\pm$ 700 ccm, spez. Oberfl. 0,33)[3]). Ein Elektrodekantat ist sehr leicht abzuhebern. Im allgemeinen soll man durch Rühren den Konzentrationsunterschied beiderseits der Membrane möglichst groß halten. Im nichtgerührten System sinkt die durch Anionenstauung konzentrierte Elektrolytlösung vollkommen analog der Elektrodekantierung der Mizellen.

Im Vergleich mit dem horizontalen Sterndialysator[4]), der als ein Muster effektiver Spülung gelten kann, ist zu bemerken, daß eine vertikale Membrane auch Vorteile besitzt. Die der Membrane benachbarte spezifisch schwerere Schicht befindet sich dauernd in Bewegung in demselben Sinne wie die Spülung, die von oben nach unten stattfindet.

Die wichtigsten Teile bilden selbstverständlich die Membranen, die neben einer großen Durchlässigkeit eine bedeutende Festigkeit besitzen und behalten sollen. Letzteres wird bestimmt durch die chemische Widerstandsfähigkeit gegen die oft erheblichen Konzentrationen an Säure oder Lauge, die während des Prozesses im Dialysator auftreten können. Kollodium-Membranen — eventuell auf natürlicher Seide gegossene — ersetzten wir seit Jahren durch das billige und feste Cellophan „Sidac" (dünnste Sorte 0,02 mm)[5]). Ein viel größerer Fortschritt bildet der Gebrauch von Zsigmondy-Bachmann-Filtern. In Betracht kommen die Sorten „Membranfilter feinst" und „Ultrafeinfilter schnell". Ihre große Geschwindigkeit hält dem höheren Anschaffungspreis die Wage, und wenn auch ihre Widerstandsfähigkeit der des Cellophans nicht entspricht, so bildet doch die weiter unten beschriebene Konstruktion in hohem Maße einen Schutz. Eine dauernde Benutzung eines und desselben Filters ist auf diese Weise möglich. Die im allgemeinen für Anionen geringere Durchlässig-

[1]) Brintzinger und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **66**, 183 (1934).

[2]) Brintzinger, Z. anorg. allg. Chem. **168**, 145, 150 (1927).

[3]) Pauli, Kolloid-Z. **31**, 252 (1922), hergestellt von der Firma F. Köhler, Leipzig.

[4]) Zsigmondy und Heyer, Z. anorg. allg. Chem. **68**, 169 (1910).

[5]) Vgl. auch Brintzinger und Osswald, Kolloid-Z. **70**, 198 (1935).

keit ist Ursache der obengenannten Anionenstauung. Bei den gegenwärtigen Cellophansorten, die speziell für Dialysezwecke hergestellten ausgenommen, ist diese erheblich. Damit ist eine Änderung der Azidität des Soles verknüpft. Bei E.D. einer Kaliumjodid-Lösung verschwindet das K^+ sehr schnell und der p_H-Wert nimmt beträchtlich ab; erst danach sinkt langsam die J-Ionenkonzentration. Bei den Membranfiltern tritt diese Erscheinung in viel geringerem Maße auf, außerdem liegt es in unserer Macht, durch Wahl verschiedener Filternummern die Durchlässigkeit an der anodischen und kathodischen Seite zu regulieren.

Eine Erscheinung, die wir anfangs als Elektroosmose gedeutet haben, aber welche doch ziemlich verwickelt zu sein scheint, ist folgende: Fast immer beobachteten wir, daß nach vorgerückter Dialyse das Volumen in der Mittelkammer stark wächst, so daß z. B. während einer Nacht 100—200 ccm Wasser hineingedrungen sind. Mit dem weiteren Fortschreiten der E.D. nimmt oft, aber nicht immer, die Intensität der Erscheinung ab, bis sie sich schließlich nicht mehr bemerkbar macht. Alle von uns verwendeten Membranen zeigen das gleiche; da sie negativ geladen sind, bewegt sich der elektro-osmotische Wasserstrom nach der Kathode. Zugleich sollte man erwarten, daß die Membrane an der Kathodenseite, die sich in einem Medium höheren p_H befindet, eine höhere Wandladung aufweist als die an der Anodenseite. Eine eventuelle Konzentrationserhöhung findet überwiegend an der Anodenmembrane statt, um so mehr Grund also, den elektro-osmotischen Transport an genannter Stelle zu erniedrigen. Ein Wachsen des Volumens in der Mittelkammer setzt aber eine erhöhte Wasserzufuhr an der Anodenseite voraus.

Man könnte geneigt sein, die beschriebene Erscheinung rein osmotisch zu erklären; dabei sollte eine stark einseitige Diffusion des Wassers durch beide Membranen nach innen stattfinden. Die Tatsache aber, daß die Erscheinung nur mit angelegter Spannung auftritt, schaltet diese Erklärung aus. Anscheinend tritt also während der E.D. ein Unterschied in der Durchlässigkeit der beiden Membranen auf; eine weitere Untersuchung soll diesen Punkt aufklären. In der Praxis helfen wir uns, indem wir das Rühren auf kurze Zeit unterbrechen und nach beginnender E.Dek. einen Teil abhebern.

Am meisten wurden die Spülkammern modifiziert; die ursprünglichen ca. 1 Liter fassenden Spülgefäße wurden durch Vakuumexsikkatordeckel ersetzt, deren Tubus den Zu- und Abfuhrleitungen des Spülwassers, einem Entlüftungsröhrchen und dem Elektrodenstiel Raum bot. Das enorm reduzierte Volumen gestaltete die Spülung sehr effektiv. Verschiedene Besserungen beugten Störungen zufolge Gasblasen oder kleiner Flüssigkeitskolumnen in der Spülwasserleitung resp. Entlüftung vor. In folgendem werden wir nur die endgültige Form beschreiben, bei welcher Zwischenkammern nach Manegold[6]) benutzt wurden.

Diese Zwischenkammern, zwischen Mittelkammer und Elektrodenkammer geschaltet, also beiderseits von einer Membrane abgeschlossen, bezwecken die Rückdiffusion der Elektrolysenprodukte aus dem Elektrodenraum in das Sol hinein weitgehendst zu behindern. Und nicht nur das Sol, sondern auch die der Mittelkammer direkt benachbarte Membrane wird in dieser Weise geschützt. In dieser Konstruktion, die als eine Teilung der ursprünglichen Spülkammer in zwei Teile aufzufassen ist, durchläuft das Spülwasser nacheinander die Zwischenkammer und die Elektrodenkammer, beide von oben nach unten. Zweckmäßig schließt man nun die Mittelkammer durch den sehr permeabelen Membranfilter ab, die Elektrodenräume dagegen scheidet man mittels des Cellophans von der primären Spülung in den Zwischenkammern; um so mehr entsprechen letztere den Erwartungen.

Die Zwischenkammern bestehen aus Ringen aus Ebonit (Dicke 6 mm, äuß. Durchm. 16,5 cm, inn. Durchm. 13 cm). Oben befinden sich zwei Bohrungen, unten eine, je 3,5 mm Durchmesser. Die oberen Öffnungen dienen zur Spülwasserzufuhr und zur Entlüftung. In der unteren Öffnung ist ein Glasröhrchen gekittet, das mit der Spülwasserzufuhr der Elektrodenkammer in Verbindung steht.

Die Elektroden bringen die meisten Unkosten mit sich, da auf jeden Fall die Anode aus Platin hergestellt sein soll. Elektroden aus Kohle sind wegen ihrer Unreinheit und Zerbrechlichkeit zu verwerfen. Als Kathoden benutzen wir runde, silberne, durchlöcherte Platten. Irrtümlicherweises Umpolen soll mittels einer praktischen Schaltung vermieden werden. Einer niedrigen Stromdichte wegen ist es wichtig, daß die Elektrodenoberfläche den Durchschnitt des Apparates möglichst ausfüllt, ausgenommen vielleicht im oberen Teil; man hält ja am besten das Niveau in der Elektrodenkammer etwas niedriger, um eine genügende Durchströmung zu sichern. Für die E.Dek. ist es vorteilhaft, daß die Elektroden bis nahe an den

[6]) Manegold, Kolloid-Z. **78**, 129 (1937).

Boden heran reichen. Die von uns verwendeten Anoden sind Pt-Drahtnetze, rund oder rechteckig, meist von kleinerer Oberfläche als die gegenüberstehenden Kathoden. Das verschiedene Potentialgefälle in den zwei Membranfiltern beseitigt zum Teil den oben beschriebene ungleiche Ionentransport. Man vergleiche auch die Angaben von Kratz[7]).

Zur Fixierung der Membranen, so daß dieselben infolge zufälliger Niveauunterschiede weder einander noch die Elektroden berühren können, wurden angebracht: a) kleine Glasrahmen auf den Elektroden, b) Glasfiguren mit Vorsprüngen in den Zwischenkammern, c) ein Glasgestell in der Mittelkammer. Die Fig. 2 zeigt einen schematisierten Längsschnitt des Dialysators; der Deutlichkeit halber wurden links die verschiedenen Teile getrennt gezeichnet, während sie rechts zusammengeschoben abgebildet sind.

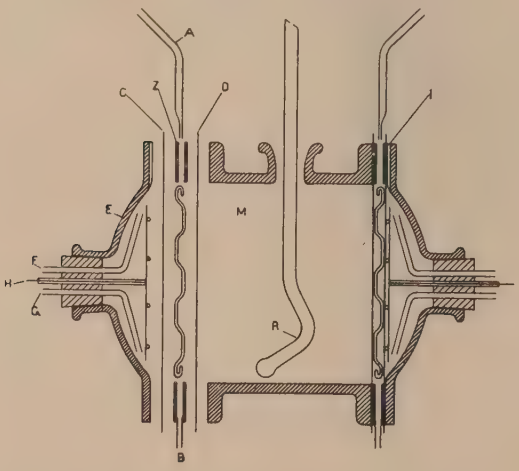


Fig. 2. E Elektrodenkammer, M Mittelkammer, Z Zwischenkammer, A Spülwasserzufuhr der Zwischenkammer, B Spülwasserabfuhr der Zwischenkammer, C Cellophanmembran, D Membranfilter, F Spülwasserzufuhr der Elektrodenkammer, G Spülwasserabfuhr der Elektrodenkammer, H Elektrode, R Rührer, I Entlüftungsschliff.

Bei der Herstellung reinster Sole, wovon die vorstehende Veröffentlichung aus diesem Laboratorium[8]) Näheres berichtet hat, wurde besondere Sorgfalt verwendet auf alle Materialien und notwendig alles vermieden, was auch nur spurenweise Schwermetalle abgeben könnte. Deshalb wurde Gummi tunlichst vermieden. Die Glasteile des Dialysators brauchen nicht aus Jenaglas hergestellt zu sein; die Mittelzelle, die beiden Elektrodenkammern und das Vorratsgefäß des Spülwassers bestehen aus gegossenem Glas und sind namentlich nach längerem Gebrauch völlig unschädlich. Die übrigen Verbindungen sind aus gewöhnlichem Laboratoriumsglas hergestellt. Die Ebonitringe (Zwischenkammern) sind innen durch Bestreichen mit einer benzolischen Lösung mit einer Schicht des Polystyrols ausgekleidet. Die Membrane ist immer direkt zwischen den vorher genau plangeschliffenen Rändern der Glas- und Ebonitkammern geklemmt, nötigenfalls zusammen mit einem Ring aus dickem Cellophan. Das Ganze wird mittels zwei starken Bügeln aneinandergepreßt.

In den Zufuhrleitungen ist dafür gesorgt, daß der Gummi, wo er unvermeidlich ist, doch nicht mit dem Spülwasser in Berührung kommt. Die Zwischenkammern erhalten ihren Teil jede über einen gesonderten Hahn und Tropfzähler. In der Verbindung Zwischenkammer—Elektrodenkammer sind die Teile möglichst Glas auf Glas mit kurzen Schlauchstücken verbunden. Die Abfuhrleitung beider Seiten bildet ein Ganzes mit Steigröhren zur Vermeidung von Gasblasen. Ein Schlauch verbindet es mit dem das Niveau in den äußersten Kammern regelnden Überlauf. Fig. 3

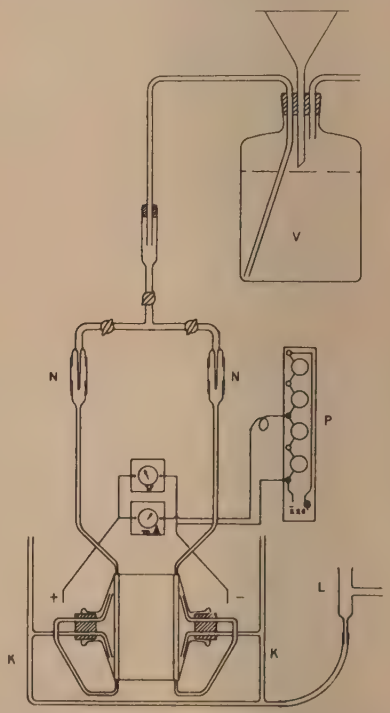


Fig. 3. K Gekoppelter Abfluß mit Steigröhren, L Überlauf, N Tropfzähler, P Lampenwiderstand, V Vorratsgefäß.

[7]) Kratz, Kolloid-Z. **80**, 33 (1937).
[8]) de Bruyn und Overbeek, Kolloid-Z. **84**, 186 (1938).

gibt eine Übersicht, in der auch die elektrische Schaltung angedeutet ist. Die 220 Volt des städtischen Gleichstromnetzes werden an den äußersten Enden einer Serie von 4 bis 5 Kohlefadenlampen gelegt; die Kathode des Dialysators ist mit dem geerdeten negativen Pol und die Anode mit einem der Punkte zwischen den Lampen verbunden. Die resultierende Spannung ist selbstverständlich in hohem Maße abhängig vom Widerstand in der Apparatur. Ein mA-Messer im Nebenzweig gibt in Kombination mit einem Voltmesser eine ständige Kontrolle. Diese sehr einfachen Hilfsmittel genügen vollkommen, ist doch eine genaue Einstellung der Spannung völlig überflüssig.

Mehrere Elektrodialysatoren sind zu einer Batterie vereinigt, mit gemeinsamem Rührantrieb und übersichtlicher Schaltung. Die das Spülwasser enthaltenden Flaschen befinden sich auf einem hohen Wandgestell; das Wasser fließt aus dem Überlauf in einen Spülstein unter dem Tische, kann aber auf Wunsch auch separat aufgefangen werden (Fig. 4).

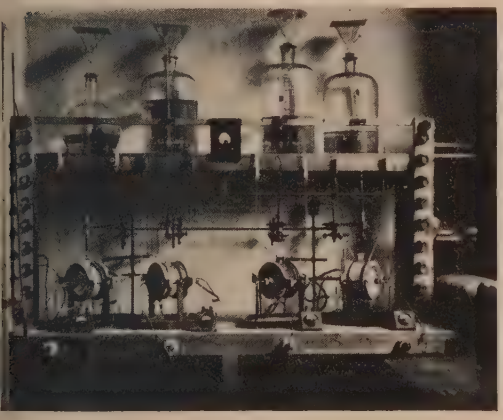


Fig. 4

In nachstehender Tabelle geben wir noch eine Übersicht der Dialyse eines AgJ-Soles (60 mmol AgJ + 5 mmol KJ in Überschuß, hergestellt aus $AgNO_3$ + KJ. Im Anfang sind also noch 60 mmol KNO_3 anwesend). Hier ist äußerst wenig Wasser benutzt worden, um die Verunreinigung des Soles möglichst klein zu halten. Die „Ohm"-Werte (einfach Volt/m-Amp) beziehen sich natürlich nicht auf den wirklichen Widerstand der Sole, sie bilden nur Anhaltspunkte zur Verfolgung des Prozesses.

Tabelle I.

Zeit (St.)	Spülwasserverbrauch aq. bidest. L.	Volt	m-Amp.	Ohm
0	—	6	31	194
2,5	1	4	32	125
5,5	2,2	5	30	167
22	11,5	20	22	910
24	12,5	50	35	1430
28	14,0	32	13	2460
45	20,2	44	5	8800
	Dekantieren			
48,5	—	46	2	23000
	abgehebert, aufgerührt mit aq. bidest.			
51	23,3	48	2,3	21000
	wiederholtes Dekantieren			
70	26,5	50	1	50000

Mehrere auf diese Weise verarbeitete Portionen werden noch einige Male gemeinsam dekantiert und konzentriert.

Zusammenfassung.

Eine Elektrodialyse-Apparatur wurde beschrieben, welche möglichst wenig Spezialteile erfordert und in der eine minimale Verunreinigung der Sole angestrebt wird. Eine bessere Ausnutzung des Spülwassers gestattet die Menge desselben erheblich einzuschränken.

* * *

Die Verfasser danken Herrn Prof. H. R. Kruyt für sein Interesse und für die von ihm gebotene Gelegenheit zur Ausführung dieser Arbeit.

Über ein räumliches Modell der Viskositätsfunktion disperser Systeme.

Von Ferdinand Frimberger und Josef Rehme.

(Aus der Mediz. Univ.-Klinik Bonn [Prof. Martini] und aus der Mediz. Univ.-Klinik Münster i. W. [Prof. Regelsberger].)

(Eingegangen am 20. Mai 1938.)

Die vielfachen Untersuchungen über die relative Viskosität disperser Systeme haben insbesondere mit folgenden drei Grundvariabeln zu rechnen:

1. Mit der Gesamtviskosität, das ist die Viskosität des dispersen Systems;

2. mit der Basisviskosität[1]), das ist die Viskosität der suspendierenden Flüssigkeit.

3. mit dem (Gesamt-)Volumen der dispersen Phase.

Um die Beziehungen zwischen diesen drei Variabeln festzulegen, genügt offenbar nicht eine zweidimensionale Kurve, sondern nur eine dreidimensionale Darstellung. Ein solches räumliches Modell für die Viskosität von Suspensionen zu schaffen, war das Ziel vorliegender Arbeit.

Als Versuchsflüssigkeit dienten hierbei Aufschwemmungen von roten Blutkörperchen in 3,8proz. Zitratsalzlösung, der zur Erhöhung der Viskosität nach Bedarf Gummiarabikum zugefügt war.

Die Verwendung von Blutkörperchensuspensionen bot den Vorteil, das Gesamtvolumen der dispersen Phase in genauer Weise messen zu können. Die Messung erfolgte durch Bestimmung des sog. Hämatokritwertes. Dieser wird erhalten, indem man eine Probe der zu untersuchenden Suspension in einer graduierten Kapillare von konstanter lichter Weite aufzieht und nach Einspannen der Kapillare in einem Haltegestell zentrifugiert. Das nach kräftigem Zentrifugieren gebildete und in Prozenten abgelesene Sediment bezeichnet die Größe des Gesamtvolumens roter Blutkörperchen.

Zur Messung der Viskositätswerte stand ein Transspirationsviskosimeter nach Hess zur Verfügung. Wegen der sehr unterschiedlichen Zähigkeitswerte, die bestimmt werden mußten, konnte das Druckgefälle nicht für alle Messungen konstant gewählt werden. Da eine Blutkörperchensuspension aber die Erscheinungen der Strukturviskosität bietet, wie Hess und Rothlin als erste gezeigt haben, mußten durch die Anwendung unterschiedlichen Druckgefälles gewisse Fehler entstehen. Diese konnten indessen hier vernachlässigt werden. Denn die vorgenommenen Messungen sollten nicht dazu dienen, absolute Werte zu liefern. Sie sollten vielmehr nur einen Anhalt gewähren zur Konstruktion eines allgemeinen räumlichen Modells. Hierfür aber waren die gewonnenen Zahlen trotz Vernachlässigung konstanten Druckgefälles bzw. konstanter Strömungsgeschwindigkeit hinreichend genau.

Bei der Gewinnung der zur Untersuchung herangezogenen Blutkörperchen - Suspensionen wurde von menschlichem Blut ausgegangen, das durch Zusatz von Zitratsalzlösung ungerinnbar gemacht worden war. Die Blutkörperchen wurden durch Waschen mit reiner Zitratlösung zunächst von Plasma befreit. Durch weiteres Waschen mit Zitratlösungen, die Gummiarabikum enthielten, wurde dann die Viskosität der Suspensionsflüssigkeit, sie sog. Basis-Viskosität, nach Bedarf geändert. Durch entsprechendes Abziehen der Suspensionsflüssigkeit über den zentrifugierten Proben konnte das Gesamtvolumen der Blutkörperchen konstant gehalten oder variiert werden.

Die Durchführung der Versuche zerfiel im wesentlichen in zwei Abschnitte. Das eine Mal wurden Reihen hergestellt von Proben, deren Basisviskosität innerhalb einer Reihe konstant, deren Blutkörperchenvolumen aber verschieden war. Das andere Mal wurden Reihen bereitet von Proben, deren Blutkörperchenvolumen innerhalb einer Reihe konstant, deren Basisviskosität aber variiert worden war. Von allen Proben wurde stets die Gesamtviskosität, die Basisviskosität und das Blutkörperchenvolumen gemessen.

Das allgemeine Resultat dieser experimentellen Untersuchungen veranschaulichen am besten die Fig. 1 und 2. In Fig. 1 ist gezeigt, wie sich die Änderung des Volumens der dispersen Phase auf die Gesamtviskosität bemerkbar macht. Es wird sehr deutlich, daß Zunahme dieses Volumens um so mehr die Gesamtviskosität steigert, je größer einerseits das Volumen schon war und je höher anderseits dis Basisviskosität, d. h. die Viskosität des reinen Suspensionsmittels ist.

In Fig. 2 ist dagegen der Einfluß dargestellt, den die Änderung der Basisviskosität auf die Gesamtviskosität von Proben ausübt, deren Blutkörperchenvolumen konstant gehalten worden ist.

[1]) Dieser Ausdruck wird hier zum erstenmal angewendet. Die Bezeichnung „Grund"- oder „Basis"-Viskosität geht zurück auf den Sprachgebrauch aus der Pharmazie, in der man von „Salbengrund" spricht. In ähnlicher Weise könnte man von „Suspensionsgrund" sprechen. Die Viskosität des Dispersionsmittels wäre dann „Grund-" oder „Basis"-Viskosität zu nennen.

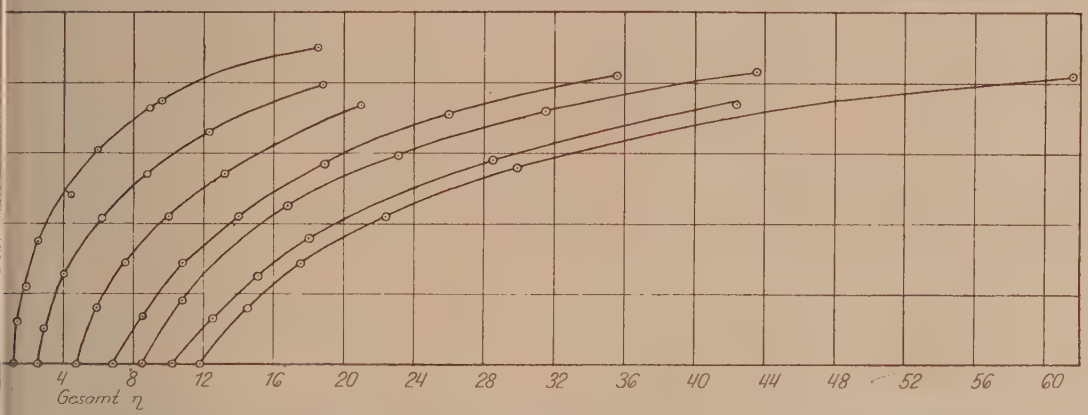


Fig. 1. Einfluß des Volumens der dispersen Phase auf die relative Viskosität (= Gesamtviskosität) von Suspensionen roter Blutkörperchen in Gummiarabikum-Lösungen. Das Volumen der Blutkörperchen ist ausgedrückt durch die prozentual abgelesene Höhe des von ihnen nach längerem Zentrifugieren gebildeten Sedimentes (= Kompressionsvolumen).

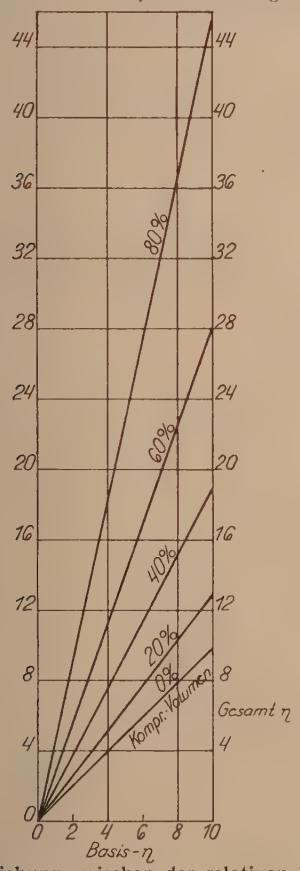


Fig. 2. Beziehung zwischen der relativen Viskosität des reinen Suspensionsmittels (Basisviskosität) und der relativen Viskosität der ganzen Suspension (Gesamtviskosität) unter Berücksichtigung des Volumens der dispersen Phase. Dieses ist, wie in Fig. 1, durch die in Prozenten abgelesene Höhe als sog. Kompressionsvolumen ausgedrückt.

Es ergibt sich nach dieser Figur bei linearer Zunahme der Basisviskosität eine ebenfalls lineare Zunahme der Gesamtviskosität. Hierbei wirkt sich ein Ansteigen der Basisviskosität um so stärker auf die Gesamtviskosität aus, je höher das Volumen der dispersen Phase ist.

Ein so vollkommen lineares Verhältnis, wie hier schematisch dargestellt, haben allerdings die Messungen nicht ergeben. Es zeigten sich vielmehr geringfügige Abweichungen derart, daß die Zahlen der Gesamtviskosität im Bereich der niedrigen Werte etwas höher lagen. Dadurch hätten sich für Fig. 2 statt der geraden Linien leicht geschwungene Kurven ergeben. Trotzdem wurde aber reine Linearität der Beziehungen als richtig angenommen. Es ist nämlich wahrscheinlich, daß die beschriebenen geringen Abweichungen im wesentlichen durch Meßfehler zustandegekommen sind, deren Ursache jedenfalls zum großen Teil in den Erscheinungen der Strukturviskosität zu suchen ist.

Der erste Schritt, der zum räumlichen Modell hinlenkt, besteht in der richtigen Aneinandersetzung der Fig. 1 und 2. Dies führt zunächst zur Fig. 3, die in perspektivischer Darstellung die beiden ersten Figuren als senkrecht zueinander gestellte Hauptebenen zeigt. Zweckmäßigerweise hält man diese auseinander durch die Bezeichnungen „Grundebene“ und „Lotebene“. Zur Vereinfachung ist die Kurvenschar der Fig. 1 auf nur drei Kurven beschränkt worden.

Nun ist es notwendig, die Linien und Kurven aus den beiden Hauptebenen so in den Raum hineinwachsen zu lassen, daß sie hier die ihnen zukommende Stelle einnehmen. Zu diesem Zweck erhöht man die Linien der Grundebene senkrecht nach oben, wie dies in Fig. 4 geschehen ist. Man

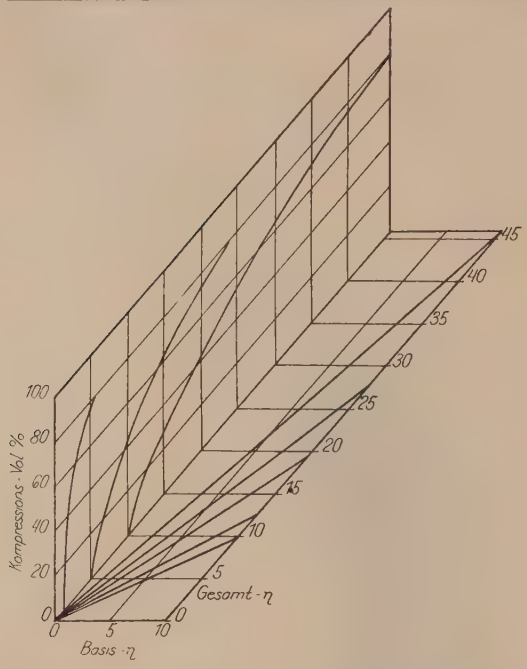


Fig. 3. Die Fig. 1 wurde mit Fig. 2 an der Längsseite, die die Werte der Gesamtviskosität bezeichnet, verbunden. Die Fig. 1 ist hier als senkrecht aufgestellte Tafel gezeichnet. Ihre Kurven wurden auf nur drei beschränkt.

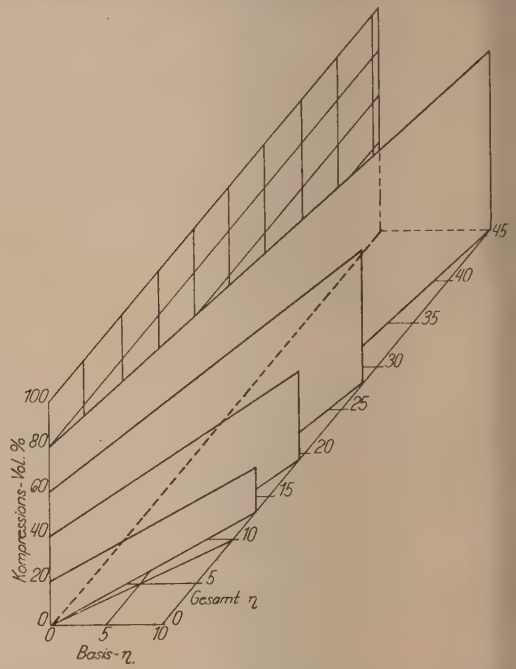


Fig. 4. Die Linien, die in Fig. 2 die Beziehung zwischen Basisviskosität und Gesamtviskosität darstellen, sind durch Parallelverschiebung in jene Höhe gerückt, die dem durch die Linien bezeichneten Kompressionsvolumen entspricht.

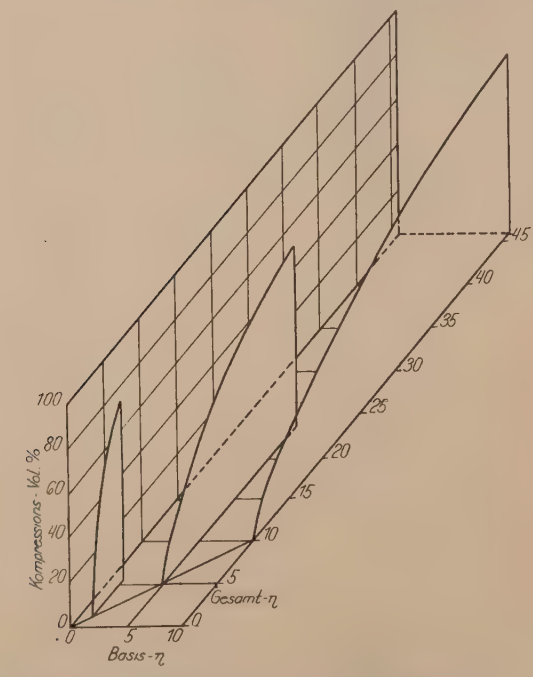


Fig. 5. Die Kurven, die in Fig. 1 die Beziehung zwischen Kompressionsvolumen und Gesamtviskosität darstellen, sind durch seitliche Parallelverschiebung so in den Raum gestellt, daß ihr Fußende auf jener Linie liegt, die das Kompressionsvolumen von 0 Proz. bezeichnet (0-Diagonale).

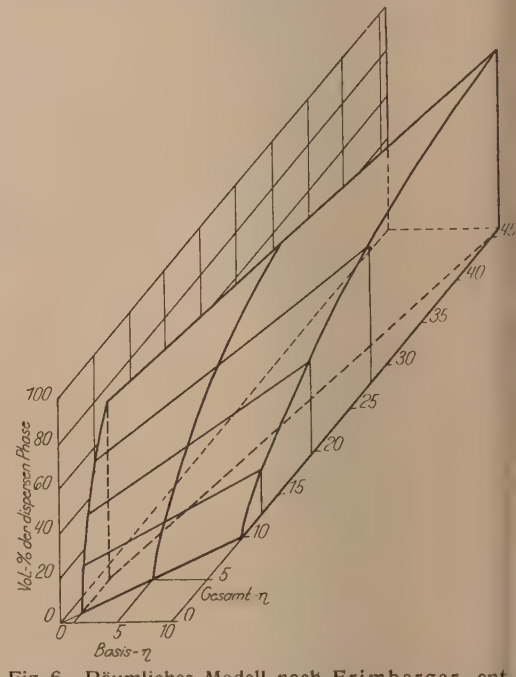


Fig. 6. Räumliches Modell nach Frimberger, entstanden durch Vereinigung der in Fig. 4 und 5 in den Raum gezogenen Linien und Kurven. Dieses Modell stellt in einheitlichem Gesamtbild die gegenseitigen Beziehungen der drei Größen dar: Basisviskosität—Gesamtviskosität—Volumen der dispersen Phase (Kompressionsvolumen).

hebt sie bis zu jener Höhe empor, die ihrem Blutkörperchenvolumen zukommt. Dieses Volumen ist am vorderen Rand der Lotebene in Prozenten aufgetragen.

Durch diese so vorgenommene Parallelverschiebung der Linien sind Ebenen oder Tafeln entstanden, die auf der Grundebene, aus der sie entwickelt wurden, senkrecht stehen und die sich alle in der gemeinsamen Ordinate mit der Lotebene schneiden.

Versucht man nun, die auf der Lotebene aufgetragenen Kurven ebenfalls in den Raum zu ziehen, dann gelangt man zur Fig. 5. Hier sind diese Kurven so lange parallel verschoben worden, bis der Fußpunkt der Kurven auf der 0-Diagonale angelangt war. Diese heißt deshalb 0-Diagonale, weil sie ein Blutkörperchenvolumen von 0 Proz. bezeichnet.

Durch die Vereinigung der Fig. 4 und 5 ergibt sich schließlich das räumliche Modell der Fig. 6. Dieses faßt in sich die zwischen den drei eingeführten Komponenten bestehenden Beziehungen zur geschlossenen Einheit zusammen. Es gewährt dadurch demjenigen, der im räumlichen Sehen geübt ist, einen vertieften Einblick in das Wesen der Viskosität disperser Systeme.

Zusammenfassung.

Die Viskosität disperser Systeme sollte dem Verständnis näher gebracht werden durch die Schaffung eines räumlichen Modells, in dem die wichtigsten drei Größen miteinander verglichen und zur geschlossenen Einheit zusammengefaßt werden:

1. Die Gesamtviskosität des dispersen Systems;

2. die Viskosität der suspendierenden Flüssigkeit, genannt „Basisviskosität";

3. das Gesamtvolumen der dispersen Phase.

Zunächst wurden die Grundlagen zu einem solchen Viskositätsmodell geschaffen durch Messungen an Suspensionen roter Blutkörperchen in Gummiarabikum-Lösungen. Die im zweidimensionalen System kurvenmäßig niedergelegten Ergebnisse wurden dann zum dreidimensionalen Modell entwickelt.

Über die Heterogenität verschiedener Zellulosearten, II.

Von H. Lachs, J. Kronman und J. Wajs (Warschau).

(Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der freien Universität Polens.)

(Eingegangen am 13. Mai 1938.)

Gereifte Alkalizellulose.

In der ersten Abhandlung befaßten wir uns mit dem Problem der Homogenität von Zellulose hinsichtlich ihrer Teilchengröße. Es wurden zu diesem Zweck die spezifischen Viskositäten von fraktionierten Azetylzellulosen untersucht, die aus einigen für die Kunstseidefabrikation bestimmten Zellstoffen erhalten wurden.

Für die eigentliche Produktion wird jedoch gereifte, d. h. der Sauerstoffeinwirkung unter bestimmten Bedingungen unterzogene Alkalizellulose verwendet. Bekanntlich unterliegt die Zellulose beim Reifungsprozeß einem weitgehenden Abbau, wodurch die Viskosität ihrer Derivate entsprechend vermindert wird. Wenn also die Homogenität der Ausgangsstoffe für die Eigenschaften von Kunstseide von Bedeutung ist, so würde es sich in erster Linie um die Homogenität der direkt verwendeten reifen Alkalizellulose handeln; die Homogenität des Rohstoffes wäre dabei insofern maßgebend, als dieselbe die Homogenität der reifen Alkalizellulose beeinflußt.

[1]) H. Lachs, J. Kronman und J. Wajs, Kolloid-Z. **79**, 91 (1937).

Aus diesem Grunde wurde die Untersuchung der Heterogenität der aus verschiedenen reifen Alkalizellulosen regenerierten Zellulosen vorgenommen. Es wurden vier verschiedene Holzstoffe untersucht, und zwar zwei (A und C) schon früher untersuchte[2]) und zwei neue (mit E und F bezeichnet), sowie ein Baumwollzellstoff (in Bogenform). Zwecks Vergleich wurden außer den aus reifen Alkalizellulosen regenerierten Zellulosen auch die Rohstoffe azetyliert, fraktioniert und hinsichtlich der Viskosität untersucht.

Es wurden trockene Proben regenerierter Zellulosen untersucht, welche uns die Kunstseidenfabrik Tomaszow gütigst zur Verfügung stellte. Die Zellstoffe C und A wurden uns überdies als feuchte reife Alkalizellulose geliefert, die wir regeneriert und unverzüglich ohne zu trocknen azetyliert haben.

Die Methodik unterschied sich kaum von der in der vorigen Abhandlung beschriebenen. Bei der Untersuchung der feuchten regenerierten

[2]) Die hier angeführten Ergebnisse betreffen jedoch anderen Partien der Rohstoffe entnommene Proben.

Zellulosen C und A wurde in besonderen Proben der Feuchtigkeitsgehalt bestimmt und für die Azetylierung eine 10 g Trockensubstanz entsprechende Menge benutzt. Der Azetylierungsprozeß vollzog sich im allgemeinen in der gleichen Weise, wie dies bei den nicht abgebauten Zellulosen (vgl. Abhandlung I) der Fall war. Die Reaktion verlief nur wesentlich schneller, bereits nach 35 Minuten war die Azetylierung anscheinend beendigt. Zwecks Einhaltung konstanter Versuchsbedingungen wurde jedoch trotzdem genau wie bei Azetylierung der nicht abgebauten Zellulosen verfahren (2 Stunden bis auf 40° erwärmt und bei Zimmertemperatur während 24 Stunden stehen gelassen).

Trockene merzerisierte (auch aus reifer Alkalizellulose regenerierte) Zellulose läßt sich bekanntlich nicht bzw. nur schwer und äußerst langsam azetylieren. Die Reaktion kann zwar durch nochmaliges Behandeln mit 18 Proz. Natronlauge beschleunigt werden, dies war jedoch zu vermeiden, da ein beträchtlicher Teil der abgebauten Zellulose in Natronlauge löslich ist, so daß bei wiederholter Merzerisierung die am stärksten abgebauten Fraktionen herausgelöst würden.

Es stellte sich jedoch heraus, daß die Azetylierung mit der üblichen Geschwindigkeit stattfindet, wenn das Ausgangsprodukt zwecks Quellung während einer längeren Zeit mit Alkohol oder sogar mit Wasser vorbehandelt wird. Die Zellulose wurde mit Äthylalkohol übergossen, nach 24 Stunden mit Wasser, dann zwecks Verdrängung des Wassers mit Eisessig gewaschen und unter den üblichen Bedingungen azetyliert. Die Reaktion ging anscheinend innerhalb einer Stunde zu Ende.

Die Reaktionsprodukte waren im Falle der aus reifer Alkalizellulose regenerierten Proben viel dünnflüssiger, als bei den nicht abgebauten Rohstoffen. Sie ließen sich leicht mit Essigsäure und Azeton verdünnen, während sich das aus nicht abgebauten Zellulosen erhaltene Gel erst nach längerem starkem Schütteln mit den Lösungsmitteln peptisierte.

Von Bedeutung ist die Tatsache, daß die Azetylierungsprodukte der Zellulosen aus gereiften Alkalizellulosen (dasjenige aus Zellstoff A ausgenommen) keine in Eisessig unlösliche (s. g. „nullte") Fraktion enthielten. Es ist möglich, daß die „nullte" Fraktion aus sehr großen und daher nicht löslichen Molekülen besteht, welche bei der Reifung abgebaut werden. In der Abhandlung I haben wir die Meinung geäußert, daß diese Fraktion aus von der Hautsubstanz (im Sinne von Hess) umhüllter Triazetylzellulose bestehen könnte. Für den Fall, daß sich diese Vermutung als richtig erweisen würde, wäre zu schließen, daß die Hautsubstanz während des Reifungsprozesses der Alkalizellulose zerstört wird. Es ist zu erinnern, daß sich die Ausbeute der „nullten Fraktion" nach zweimaliger Verseifung und Azetylierung ebenfalls bedeutend verringerte.

Die Azetylzellulose aus Baumwollzellstoff, sogar aus Rohstoff, enthielt ebenfalls keine „nullte Fraktion". Die bei der Herstellung und Reinigung dieses Zellstoffes benutzten Verfahren sind uns leider nicht bekannt; aus der verhältnismäßig niedrigen Viskosität (für nicht fraktionierte Azetylzellulose $\eta_{sp.} = 0{,}996$, während dieser Wert für gebleichte Linters 1,72 betrug) wäre zu schließen, daß die Reinigungsprozesse ziemlich gewaltsam waren, da sie einen bedeutenden Abbau der Zellulose verursachten; somit könnten dabei auch die größten Moleküle, bzw. die Hautsubstanz zerstört werden.

Die Fraktionierung wurde unter den in der ersten Abhandlung beschriebenen Bedingungen ausgeführt. Im Falle der abgebauten Zellulosen verlief jedoch die Koagulation bedeutend langsamer. Die früher nur ab und zu beobachtete Koagulation ohne Wasserzusatz aus den Filtraten nach Absonderung von ausgefällten Fraktionen trat hier sehr häufig auf. Die so entstandenen Niederschläge wurden gesondert gesammelt und mit Fraktionsnummern mit Buchstabenindizes (Ia, Ib, ... IIa, IIb...usw.) bezeichnet. In zwei Fällen entstanden je vier solcher Teilfraktionen; die Viskositäten derselben waren jedoch stets fast gleich, die Differenzen überschritten nicht die möglichen Versuchsfehler.

Die Viskositätsmessungen wurden genau wie früher ausgeführt. Die „Konstante des Viskosimeters" besaß jedoch einen etwas vom früheren abweichenden Wert, da die Niveaudifferenz des Viskosimeters bei einer Reparatur etwas verändert wurde.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen enthalten.

Tabelle I. Viskosität von Azetylzellulosen aus Zellstoff C (Rohstoff)[3]).

Fraktion	Ausbeute g	t	$\eta_{sp.}$
O	0,93	—	—
G	—	86,1	1,086
I	1,89	89,2	1,162
II	3,19	95,3	1,310
III	1,97	80,8	0,958
IV	0,58	74,9	0,815

[3]) Diese Ergebnisse weichen — insbesondere für die letzte Fraktion — von den in der Abhandlung I

Tabelle II. Viskosität von Azetylzellulosen aus abgebautem Zellstoff C (trocken).

Fraktion	Ausbeute g	t	$\eta_{sp.}$
G	—	62,15	0,506
Ia	0,35	65,1	0,578
Ib	0,97	64,0	0,551
Ic	0,90	64,75	0,569
Id	0,53	65,3	0,582
IIa	2,50	63,4	0,537
IIb	0,40	62,65	0,518
IIIa	2,62	60,9	0,476
IIIb	0,23	61,9	0,500
IV	0,09	58,15	0,409

Tabelle III. Viskosität von Azetylzellulosen aus abgebautem Zellstoff C (aus feuchter reifer Alkalizellulose).

Fraktion	Ausbeute g	t	$\eta_{sp.}$
G	—	63,5	0,539
I	3,44	65,9	0,597
II	3,65	65,15	0,579
III	1,60	60,0	0,454
IV	1,41	58,45	0,417

Tabelle IV. Viskosität von Azetylzellulosen aus Zellstoff E (Rohstoff).

Fraktion	Ausbeute g	t	$\eta_{sp.}$
O	1,53	—	—
G	—	84,2	1,040
I	1,34	84,5	1,047
IIa	1,52	91,8	1,224
IIb	0,72	92,0	1,229
III	3,56	80,4	0,948
IV	0,15	73,25	0,775

Tabelle V. Viskosität von Azetylzellulosen aus abgebautem Zellstoff E (trocken).

Fraktion	Ausbeute g	t	$\eta_{sp.}$
G	—	61,85	0,499
Ia	3,14	64,2	0,555
Ib	0,69	63,9	0,548
Ic	0,51	64,5	0,563
Id	0,36	63,4	0,537
II	2,16	62,3	0,510
IIIa	1,96	57,5	0,393
IIIb	0,29	57,7	0,398
IV	0,38	55,65	0,349

angeführten ab (vgl. Tabelle IV und X). Diese Abweichung läßt sich teilweise durch verschiedene Ausbeuten der Fraktionen erklären (0,58 g für Fraktion IV in der vorliegenden Tabelle, 0,12 g für die Fraktion VII in Abhandlung I, Tabelle X); es ist jedoch auch anzunehmen, daß zwei Partien Zellstoff aus derselben Fabrik gewisse Differenzen aufweisen, um so mehr, als zwischen der Lieferung derselben $1^1/_2$ Jahre verflossen sind.

Tabelle VI. Viskosität von Azetylzellulosen aus Zellstoff F (Rohstoff).

Fraktion	Ausbeute g	t	$\eta_{sp.}$
O	0,88	—	—
G	—	82,5	0,999
I	1,68	80,2	0,944
II	3,14	90,5	1,193
IIIa	2,15	79,0	0,914
IIIb	0,38	80,5	0,951
IV	0,24	75,3	0,825

Tabelle VII. Viskosität von Azetylzellulosen aus abgebautem Zellstoff F (trocken).

Fraktion	Ausbeute g	t	$\eta_{sp.}$
G	—	61,15	0,482
Ia	3,02	63,5	0,539
Ib	0,96	64,2	0,555
Ic	0,14	65,3	0,582
II	2,94	62,9	0,524
IIIa	2,17	58,0	0,406
IIIb	0,21	59,4	0,440
IV	0,20	53,5	0,296

Tabelle VIII. Viskosität von Azetylzellulosen aus Baumwollzellstoff (Rohstoff).

Fraktion	Ausbeute g	t	$\eta_{sp.}$
G	—	81,1	0,965
I	4,69	85,2	1,065
II	1,67	82,15	0,991
III	4,24	77,9	0,888
IV	0,25	73,55	0,782

Tabelle IX. Viskosität von Azetylzellulosen aus abgebautem Baumwollzellstoff (trocken).

Fraktion	Ausbeute g	t	$\eta_{sp.}$
G	—	62,65	0,518
Ia	5,62	63,3	0,534
Ib	0,06	—	—
IIa	1,25	62,4	0,512
IIb	0,38	62,3	0,510
IIIa	2,08	59,6	0,444
IIIb	0,40	61,3	0,486
IV	0,27	58,45	0,417

Tabelle X. Viskosität von Azetylzellulosen aus Zellstoff A (Rohstoff).

Fraktion	Ausbeute g	t	$\eta_{sp.}$
O	1,86	—	—
G	—	94,55	1,291
I	1,05	97,08	1,353
II	1,64	104,9	1,542
III	2,87	98,6	1,390
IV	1,84	91,95	1,228
V	0,25	75,75	0,835

Tabelle XI. Viskosität von Azetylzellulosen aus abgebautem Zellstoff A (trocken).

Fraktion	Ausbeute g	t	$\eta_{sp.}$
O	0,34	—	—
G	—	67,35	0,632
I	1,23	68,8	0,667
II	1,86	69,25	0,678
III	7,91	66,15	0,603
IV	0,16	57,65	0,397

Tabelle XII. Viskosität von Azetylzellulosen aus abgebautem Zellstoff A (aus feuchter reifer Alkalizellulose).

Fraktion	Ausbeute g	t	$\eta_{sp.}$
O	0,21	—	—
G	—	67,6	0,638
I	0,81	70,9	0,718
II	0,80	69,25	0,678
III	1,24	69,2	0,677
IV	1,97	68,8	0,667
V	2,21	68,6	0,663
VI	2,41	66,7	0,616
VII	1,16	64,6	0,565
VIII	0,41	60,1	0,456
IX	0,15	54,35	0,317

Diskussion der Ergebnisse. Die aus reifen Alkalizellulosen regenerierten Zellulosen liefern Azetylzellulosen von stark herabgesetzter Viskosität, was längst bekannt ist und sich mit dem Abbau der Zellulose, d. h. mit einer Verkleinerung der Moleküle derselben während des Reifungsprozesses erklärt. Die Abnahme der spezifischen Viskositäten Δ (für nicht fraktionierte Azetylzellulosen G) ist für verschiedene Zellstoffarten nicht gleich. Die Reihenfolge dieser Viskositätsabnahmen ihrer Größe nach ist überdies ausnahmslos die gleiche, wie die Reihenfolge der Viskositäten der aus den Rohstoffen erhaltenen Azetylzellulosen. Die prozentual in bezug auf die Viskosität der Azetylzellulosen aus Rohstoffen berechneten Werte dieser Abnahmen (Δ Proz.) sind beinahe konstant und betragen etwa 50 Proz., wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

Dies führt zu dem Schluß, welcher sich auch aus den in Abhandlung I über wiederholtes Azetylieren angeführten Ergebnisse ergibt, daß der Abbau in um so stärkerem Grade stattfindet, je weniger abgebaut der Ausgangsstoff ist.

Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß unter den Fraktionen von Azetylzellulosen aus abgebauten Zellstoffen die ersten Fraktionen die höchste Viskosität aufweisen, während bei

Tabelle XIII. Viskositätsabnahmen infolge des Reifungsprozesses (G).

Bezeichnung des Zellstoffs	$\eta_{sp.}$ von Azetylzellulose aus Rohstoff	$\eta_{sp.}$ von Azetylzellulose aus ausgebautem Zellstoff	Δ	Δ Proz.
C	1,086	0,506[4])	0,580	53
C	1,086	0,539[5])	0,547	50
E	1,040	0,499[4])	0,541	52
F	0,999	0,482[4])	0,517	52
Baumwollstoff	0,965	0,518[4])	0,447	46
A	1,291	0,632[4])	0,659	51
A	1,291	0,638[5])	0,653	51

Azetylzellulosen aus nicht abgebauten Zellstoffen (den Baumwollzellstoff ausgenommen) dies für die zweiten Fraktionen der Fall war. Sollte die in Abhandlung I gestellte Hypothese richtig sein, daß die niedrigere Viskosität der Fraktionen I auf Beimengungen zurückzuführen sei, so ergäbe sich daraus, daß diese Beimengungen beim Reifungsprozeß zerstört und auch bei der Produktion des Baumwollzellstoffs beseitigt werden.

Die Heterogenität der untersuchten Azetylzellulosen, wie sie in Abhandlung I durch die extremen Differenzen der spezifischen Viskositäten der Fraktionen[6]) gemessen ist, wird durch die Zahlen der Tab. XIV. veranschaulicht, welche sowohl die absoluten, als auch die relativen, in bezug auf die Fraktion von höherer Viskosität prozentual berechneten Werte dieser Differenz enthält.

Tabelle XIV. Heterogenität von Azetylzellulosen aus den Zellstoffen:

	C	E	F	Baumwollzellstoff	A
Nicht abgebaut					
abs.	0,495	0,454	0,368	0,283	0,707
rel.	38 Proz.	37 Proz.	31 Proz.	27 Proz.	46 Proz.
Abgebaut (trocken)					
abs.	0,173	0,214	0,286	0,117	0,281
rel.	30 Proz.	38 Proz.	49 Proz.	22 Proz.	41 Proz.

Für Azetylzellulose aus feuchter reifer Alkalizellulose aus Zellstoff C beträgt dieser Wert 0,180, d. h. 30 Proz., aus Zellstoff A — 0,401, d. h. 56 Proz.

[4]) Aus trockenem, abgebautem Zellstoff.
[5]) Aus abgebautem Zellstoff aus feuchter reifer Alkalizellulose.
[6]) Meistens Fraktion II und IV für die nicht abgebauten, Fraktion I und IV für die abgebauten Produkte sowie Baumwollzellstoff.

Absolut gerechnet sinkt die Heterogenität beim Reifungsprozeß der Alkalizellulose, da der Abbau — wie schon oben erwähnt — in um so stärkerem Grade stattfindet, je weniger abgebaut das Ausgangsprodukt ist. Wenn es sich um den relativen, prozentualen Wert handelt, so lassen sich die Ergebnisse nicht ganz eindeutig auffassen. Die Größenordnung der relativen Heterogenität der untersuchten Zellulosen wird jedoch vom Reifungsprozeß zweifellos nicht beeinflußt. Für Zellstoff F ist eine gewisse Vergrößerung (von 31 auf 49 Proz.), für Zellstoff C hingegen eine Verminderung (von 38 auf 30 Proz.) der relativen Heterogenität zu beobachten. Es sei hier erinnert, daß für die Heterogenität der Azetylzellulose aus nicht abgebautem Zellstoff C früher ein bedeutend höherer Wert (79 Proz.) erhalten wurde; vermutlich ist diese Divergenz verschiedenen Eigenschaften zweier Rohstoffpartien zuzuschreiben, wenn auch die Versuchsfehler sowie die Verschiedenheit von Ausbeuten der letzten Fraktion (0,12 g im früheren, 0,58 g im letzten Versuch) dabei mitspielen könnten. Die Azetylzellulose aus Baumwollzellstoff weist eine gewisse Abnahme der Heterogenität (von 27 auf 22 Proz.), aus abgebautem trockenem Zellstoff A ebenfalls eine geringe Abnahme, aus feuchter reifer Alkalizellulose (A) hingegen eine Zunahme auf. Diese Differenzen können auch durch nicht zu vermeidende Abweichungen in den Bedingungen des Reifungsprozesses verursacht sein.

Vorläufig muß man sich auf die Feststellung beschränken, daß sich der relative Heterogenitätsgrad in grober Annäherung beim Reifen der Alkalizellulose nicht verändert. Formell genommen steht dies im Einklang auch mit den früher für das durch wiederholte Azetylierung abgebaute Produkt erhaltenen Ergebnissen.

Kunstseide.

Zwecks Feststellung, wie die weiteren Produktionsprozesse die Teilchengröße und die Heterogenität von Zellulose beeinflussen, haben wir auch fertige Kunstseide aus Rohstoff A untersucht.

Die Azetylierung von Kunstseide bot ebenfalls die gleichen Schwierigkeiten, wie dies im Falle trockener, aus reifer Alkalizellulose regenerierter Zellulosen der Fall war. Das Behandeln mit Natronlauge konnte nicht angewendet werden, da wir schon früher festgestellt haben, daß Kunstseide zum großen Teil in Natronlauge (18 Proz.) löslich ist und der darin nichtlösliche Rückstand eine klebrige Masse darstellt, die sich nicht auswaschen läßt.

Gute Ergebnisse werden hingegen durch Vorquellung im Wasser während etwa 24 Stunden erzielt. Es ist zu verzeichnen, daß eine Vorquellung in Alkohol weder bei Zimmertemperatur noch nach Erwärmung die Azetylierung von Kunstseide fördert.

Die Kunstseide wurde (nach Vorquellung in Wasser) unter üblichen Bedingungen azetyliert. Binnen der ersten 10—15 Minuten war keine Änderung festzustellen; nach Ablauf dieser Zeit fand eine rasche Quellung (während 5—10 Minuten) statt und die Reaktion war dann binnen weiterer etwa 10 Minuten zu Ende, das Reaktionsprodukt stellte eine dickflüssige, viskose Lösung dar. Es wurde jedoch trotzdem genau wie früher verfahren. Die Fraktionierung wurde ebenfalls genau unter den früher beschriebenen Bedingungen ausgeführt.

Die Kunstseide lieferte keine in Essigsäure unlösliche „nullte" Fraktion, obwohl im Falle der aus reifer Alkalizellulose aus Rohstoff A regenerierten Zellulose eine geringe Menge dieser Fraktion erhalten wurde (vgl. Tabellen XI und XII).

Die Ergebnisse sind in Tabellen XV und XVI enthalten. Die Durchflußzeiten sind für das von uns benutzte Viskosimeter zu kurz, die spezifischen Viskositäten wurden jedoch dessen ungeachtet ohne Anbringung der entsprechenden

Tabelle XV. Viskosität von Azetylzellulose aus Kunstseide (gebleicht, aus Zellstoff A).

Fraktion	Ausbeute g	t	$\eta_{sp.}$
G	—	57,05	0,383
I	1,60	58,7	0,422
II	1,49	58,8	0,425
III	3,25	58,05	0,407
IV	3,59	57,15	0,385
V	0,51	49,9	0,210

Tabelle XVI. Viskosität von Azetylzellulose aus Kunstseide (nicht gebleicht, aus Zellstoff A).

Fraktion	Ausbeute g	t	$\eta_{sp.}$
G	—	57,05	0,383
I	5,40	59,15	0,432
II	1,80	58,0	0,406
III	1,03	56,8	0,377
IV	1,90	56,3	0,365
V	1,06	50,7	0,228

Korrektionen berechnet, da diese Korrektionen die Ergebnisse unbedeutend und annähernd in der gleichen Weise verändern würden, ohne das Gesamtbild zu beeinflussen.

Aus diesen Zahlen ergibt es sich in erster Linie, daß die Zellulose in fertiger Kunstseide noch wesentlich stärker abgebaut ist als in gereifter Alkalizellulose: die spezifische Viskosität nicht fraktionierter Azetylzellulose aus Kunstseide (G) beträgt etwa 0,38, während aus abgebauter Zellulose (Tab. XI und XII) etwa 0,63. Die weiteren Prozesse bei der Produktion von Kunstseide verursachen somit einen weiteren, etwa 40 Proz. (in bezug auf die Zellulose in reifer Alkalizellulose gerechnet) betragenden Abbau der Zellulose.

Die ersten vier Fraktionen weisen in beiden Fällen fast gleiche Viskositäten auf, indem die Differenzen den möglichen Versuchsfehler nicht bzw. nur wenig überschreiten. Bedeutend niedriger ist nur die Viskosität der Fraktion V.

Die Heterogenität, durch die größte Viskositätsdifferenz gemessen, beträgt etwa 0,2, d. h. etwa 50 Proz. (die in Tabelle XV angeführten Ergebnisse sind zu bevorzugen, da die Ausbeute an Fraktion V in diesem Experiment geringer war). Die relative Heterogenität für die aus reifer Alkalizellulose regenerierte Zellulose betrug 41 Proz. (trocken) bzw. 56 Proz. (feucht). Die relative Heterogenität der Zellulose in Kunstseide ist somit annähernd derjenigen der Alkalizellulose gleich.

Bemerkenswert ist, daß die Ergebnisse für gebleichte (Tabelle XV) und nicht gebleichte (Tabelle XVI) Kunstseide innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind. Es würde sich daraus ergeben, daß die Bleichung der fertigen Kunstseide, wenigstens unter den Bedingungen, unter welchen die von uns untersuchten Produkte gebleicht wurden, praktisch keinen weiteren Abbau der Zellulose verursacht.

Zusammenfassung.

In Fortsetzung der in Abhandlung I[7]) veröffentlichten Versuche wurden abgebaute aus reifer Alkalizellulose regenerierte Zellulosen untersucht, und zwar 4 Arten Holzzellstoff und ein Baumwollzellstoff. Zwecks Vergleich wurden die betreffenden Ausgangszellstoffe ebenfalls untersucht.

Bekanntlich findet beim Reifungsprozeß der Alkalizellulose ein bedeutender Abbau der Zellulose statt; es hat sich herausgestellt, daß dieser Abbau desto stärker stattfindet, je weniger der Ausgangsstoff abgebaut ist. Die relative Viskositätsabnahme, prozentual in bezug auf die Viskosität der Azetylzellulose aus nicht abgebautem Zellstoff ausgedrückt, ist für sämtliche untersuchten Zellstoffe fast konstant und schwankt um etwa 50 Proz.

Die relative Heterogenität verschiedener Zellstoffe (vgl. Abhandlung I) wird während des Reifungsprozesses nicht eindeutig verändert; in erster Annäherung ist festzustellen, daß die Heterogenität der abgebauten Produkte von der gleichen Größenordnung ist wie diejenige der Ausgangsstoffe.

Bei der Reifung der Alkalizellulose wird die hypothetische Hautsubstanz zerstört, welche vermutlich die Entstehung der unlöslichen „nullten" Fraktion verursacht, da die Azetylzellulosen aus abgebauten Zellstoffen (mit einer Ausnahme) diese Fraktion nicht enthalten.

Wie sich aus den Untersuchungen von Kunstseide ergab, ist die Zellulose im fertigen Produkt noch um etwa 40 Proz. stärker abgebaut als in reifer Alkalizellulose. Die Viskositäten sämtlicher Fraktionen, ausgenommen die letzte, welche stärker abgebaut ist, sind einander fast gleich. Die relative Heterogenität der Kunstseide ist von der gleichen Größenordnung wie diejenige der reifen Alkalizellulose und somit auch die des Ausgangszellstoffs.

[7]) Siehe Fußnote 1.

Über die Bestimmung der Fugenfestigkeit hochwertiger Leime.*)

Von E. Sauer und E. Willach. (Eingegangen am 3. Juli 1938.)

(Aus der Abteilung für technische Kolloidchemie des Laboratoriums für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

1. Die verschiedenen Leimarten.

Leime sind Bindemittel, welche zwischen zwei Körpern, vorzugsweise solchen organischer Natur, unter Bildung einer dünnen Zwischenschicht eine festhaftende Verbindung herstellen. Entgegen früheren Annahmen kann diese Bindung nur auf molekulare Anziehungskräfte zurückgeführt werden. Vermutlich handelt es sich um die Wirkung endständiger Hauptvalenzen der langgestreckten Moleküle, wie sie bei den beteiligten Stoffen vorliegen.

Als Leime oder als Ausgangsmaterialien zur Herstellung solcher dienen eine ganze Reihe von Naturstoffen. Dazu sind neuerdings synthetische Produkte getreten, so daß wir in die Gruppe dieser Werkstoffe eine erhebliche Anzahl von Stoffen verschiedener chemischer Herkunft zu rechnen haben. Sie können in die folgenden Gruppen zusammengefaßt werden:

1. Tierische Leime: Glutin-, Kasein- und Albuminleime.
2. Pflanzenleime: Stärkeleime und Pflanzengummi.
3. Synthetische Leime: Kunstharz- und Zelluloseleime.

Von diesen sind auch heute noch, trotz Einführung einer Anzahl wertvoller neuer Produkte, die Glutinleime als hochwertigste Bindemittel für die Holzindustrie zu betrachten.

2. Untersuchungsverfahren.

Die Güte eines Leimes als Klebstoff ist natürlich in erster Linie bedingt durch die Festigkeit der Verbindung, die mit seiner Hilfe hergestellt werden kann. Diese Größe wird auch als Klebekraft, Bindekraft oder Zerreißfestigkeit, von Rudeloff[1]) als Fugenfestigkeit bezeichnet.

So einfach zunächst die Aufgabe erscheint, die Fugenfestigkeit von Leimen durch Zerreißversuche zu ermitteln, so konnte sie bis heute noch nicht in befriedigender Weise gelöst werden, trotzdem sich in den letzten Jahrzehnten zahlreiche Forscher mit diesem Gegenstand beschäftigt haben. Trotz sorgfältigster Arbeit und Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen muß bei den verschiedenen Zerreißproben mit einer starken Streuung der Einzelwerte gerechnet werden. Diese Beobachtung führte dazu, daß einzelne Forscher indirekte Methoden zur Gütebestimmung des Leimes in Vorschlag brachten, die sich wegen ihrer Zuverlässigkeit und einfachen Ausführungsweise weitgehend eingeführt haben.

Eine ausführliche Beschreibung sämtlicher Verfahren findet sich in dem Werk von Gerngroß und Göbel[2]), so daß sich ein näheres Eingehen auf diese erübrigt. Hier seien nur die wichtigsten mechanischen Methoden erwähnt, wie sie gegenwärtig in einigen Ländern in Gebrauch sind.

Deutschland:

1. Verfahren der „Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt":
   a) Scherfestigkeit geleimter Furniere.
   b) Zerreißfestigkeit einer durch Schäftung hergestellten Verleimung.
2. Verfahren von Rudeloff:
   Fugenfestigkeit senkrecht zur Faser geleimter Holzkörper (Hirnholzverleimung).

England:

Verfahren des „British Aeronautical Inspection Departement".

Amerika:

Verfahren des „Forest Produkts Laboratory" in Madison.

Die Methoden 1 und 2 werden in den Normen des R.A.L. (Reichsausschuß für Lieferungsbedingungen) empfohlen.

Wichtig ist vor allem die grundlegende Arbeit von Rudeloff[1]); sie brachte Erkenntnisse, die auch heute noch für die weitere Ausgestaltung der Zerreißprobe zu beachten sind.

Um die Fehler auszuschalten, die durch die Unregelmäßigkeit der Faserstruktur des Holzes entstehen, wurden von einzelnen Forschern Prüfkörper aus anderen Werkstoffen empfohlen. Dies ist jedoch abzulehnen, da die Festigkeit der Leimfuge sowohl von der Natur des Leims als auch von derjenigen des Werkstoffs abhängt. Bei der Prüfung von Leimen als Bindemittel für Holz kommen nur Prüfkörper aus Holz in Frage.

*) Unter Verwendung der Dissertation von E. Willach.

[1]) M. Rudeloff, Mitt. dtsch. Materialprüf.-Anst. **1918**, H. 1 und 2; **1919**, H. 1 und 2.

[2]) Gerngroß und Göbel, Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation (Dresden und Leipzig 1933).

3. Richtlinien für die Festigkeitsprüfung.

Bei der Nachprüfung der bisher gebräuchlichen Verfahren zur Feststellung der Zerreißfestigkeit ergeben sich für weitere Versuche folgende Richtlinien:

1. Die Verfahren der Furnierverleimung (Leimung parallel zur Faser, Scherfestigkeit) sind zur Prüfung von Leimen hoher Fugenfestigkeit (Glutinleime) ungeeignet, da bei diesen die Klebkraft die Festigkeit des Holzes parallel zur Faser weit übertrifft.

2. Für hochwertige Leime kommt nur eine Leimung senkrecht zur Faser (Hirnholzleimung) in Frage; höchstens kann noch der Zerreißversuch mit geschäfteten Proben (Leimfuge schräg zur Faser) herangezogen werden, ein Verfahren, welches eine Zwischenstufe zwischen Parallel- und Hirnleimung bildet.

3. Die Leimfläche ist zu verkleinern.

4. Sämtliche feststellbaren Fehlerquellen sind systematisch nach Möglichkeit auszuschalten.

Die Ursache der geringen Zuverlässigkeit der Zerreißprüfung ist in dem Vorhandensein der zahlreichen Fehlerquellen begründet, die teilweise der Beeinflussung nicht zugänglich sind. Sie rühren in der Hauptsache von den Eigenschaften des Holzes her.

Solche Fehlermöglichkeiten sind:

a) Die Beschaffenheit des Holzes.

Die verschiedene Porosität des Holzes, die durch Alter, Standort, Klima usw. verursacht wird, übt einen starken Einfluß auf die Ergebnisse aus, da bei einer gegebenen Viskosität der Leimlösung die Fähigkeit ihres Eindringens in die Holzfläche stark wechselt.

Auf die Festigkeit der Leimfuge besonders bei Hirnverleimung ist sicherlich die Schwindung des Holzes nicht ohne Einfluß. Diese macht sich in der Richtung senkrecht zur Faser stark bemerkbar, und zwar besteht hier wieder ein Unterschied je nach Lage der Jahresringe. Dies muß besonders bei großen Prüfkörpern beim Trocknen zu Spannungen in der Leimfuge führen, welche die Fugenfestigkeit herabsetzen werden.

b) Herstellung der Leimfläche, Druck beim Trocknen.

Die Leimflächen, d. h. die Flächen der Prüfkörper, auf welche der Leim aufgetragen wird, sollen möglichst eben, jedoch nicht glatt sein. Auch dieses Ziel läßt sich bei kleinen Flächen eher verwirklichen. Ein Abhobeln ist zu vermeiden, da dieses immer zur Bildung einer leicht konvexen Fläche führt. Dadurch kann die höchste Festigkeit der Verbindung nicht auf der ganzen Fläche erreicht werden, da der Druck beim Trocknen ungleich verteilt ist.

c) Einfluß der Randzone.

Im Zusammenhang mit der Herstellung der Leimflächen steht auch die Beeinflussung der Festigkeit durch die Randzone. Es ist naheliegend anzunehmen, daß bei einer noch so sorgfältig hergestellten Leimfuge, die Randzone nicht unter den gleichen Versuchsbedingungen steht wie der innere Teil der Leimfläche. Wenn auch der Einfluß der äußeren Atmosphäre unbedenklich erscheint, so wird der Druck beim Trocknen am Außenrand jedenfalls zurückgehen, besonders bei Anwendung einer verkleinerten Leimfläche muß diese Erscheinung berücksichtigt werden.

d) Einfluß der Luftfeuchtigkeit.

Der Wassergehalt des Holzes ist stark abhängig vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Das Gleiche gilt auch für Leim. Bei Schwankungen des Wassergehaltes der Luft entstehen im lufttrockenen Leim durch Aufnahme bzw. Abgabe von Wasser Spannungen, die auch auf die Festigkeit der Leimfuge von Einfluß sind. Überschreitet der Wassergehalt des Leimes eine gewisse Grenze, so läßt dessen Festigkeit ebenfalls erheblich nach. Eine sorgfältige Überwachung des Wassergehaltes von Luft, Holz und Leim erscheint dringend wünschenswert und wurde besonders mit in den Kreis der Untersuchungen gezogen.

4. Herstellung einer neuen Apparatur.

a) Zerreißvorrichtung.

Durch die Herabsetzung der Größe der Prüfkörper auf einen nutzbaren Querschnitt von 1,0 qcm ergab sich die Möglichkeit, die Zerreißversuche unter Anwendung nur geringer Zugkräfte auszuführen. Man konnte sich daher einer verhältnismäßig leicht gebauten, wenig kostspieligen Apparatur bedienen, die für diesen Zweck in möglichst einfacher Ausführung besonders konstruiert wurde. Dabei wurden die oben aufgeführten Gesichtspunkte beachtet, um nach Möglichkeit die vorhandenen Fehlerquellen einzuschränken[3]).

b) Belastungspresse.

Die Druckbelastung der Prüfkörper beim Trocknen erfolgt bei der Hirnholzverleimung

[3]) Diese Apparatur wird an andrer Stelle eingehend beschrieben.

nach Angabe Rudeloff's durch einarmige Hebel mit Gewichten, die es gestatten, einen gleichbleibenden Druck von bestimmter Größe auf die Leimfuge auszuüben. Diese Art der Druckbelastung wurde auch in der vorliegenden Arbeit für die Versuche mit Verleimung in Kreuzstellung beibehalten. Um auch hier eine erhöhte Genauigkeit zu erreichen und um einen völlig gleichförmig über die Leimfläche verteilten Preßdruck beim Trocknen zu erzielen, wurden eine Anzahl kleiner Federdruckpressen angefertigt, die eine genaue Zentrierung der Prüfkörper gestatteten. Diese Vorrichtung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Zwischen den beiden Säulen und durch diese geführt ist beweglich ein mittlerer Querbalken angeordnet, der mittels des Dornes D_2 den Federdruck der Feder F auf den Prüfkörper überträgt.

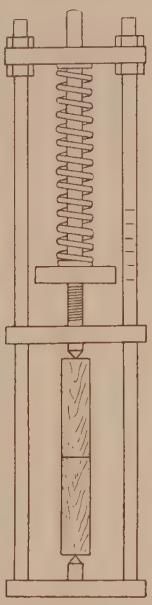


Fig. 1

Die Hölzer werden zwischen die beiden Dorne D_1 und D_2 eingespannt und zu diesem Zweck schon bei der Herstellung genau im Mittelpunkt der Endflächen mit je einer kleinen Bohrung versehen.

Durch Veränderung der Federlänge mittels der Stellschraube S kann der Federdruck von ca. 3—10 kg/qcm geregelt werden. Die Federn werden für bestimmte Drucke geeicht und die Einstellpunkte auf den Säulen markiert.

c) Prüfkörper.

Für die Prüfkörper wurde ein quadratischer Querschnitt von 1,0 qcm gewählt. Es wurde damit von dem Vorbild Rudeloff's abgegangen, der zwei Holzkörper von rechteckigem Querschnitt kreuzweise verleimte und die vorstehenden Kanten zum Eingriff der Zugklammern benutzte.

Die Dimensionen der Hölzer betragen $10 \times 10 \times 70$ mm (Fig. 2a). Zur Verleimung wurden die Prüfkörper mittels einer feinzahnigen Gehrungssäge halbiert, wobei sich eine mäßig rauhe Schnittfläche ergab, die nicht weiter bearbeitet wurde.

Der ca. 70° heiße Leim wurde mit einem kleinen Pinsel reichlich aufgetragen, die beiden Hälften der Probekörper sofort aufeinandergepreßt, derart, daß die vorher zerschnittenen Fasern wieder ihre ursprüngliche Lage zueinander einnahmen. Auf diese Weise wird auch bei geringen Unebenheiten der Schnittfläche ein Ausgleich erzielt; weiterhin können Spannungen durch das Schwinden des Holzes nicht auftreten, da bei beiden Hälften des Prüfkörpers die Richtungen gleicher Schwindung zur Deckung gebracht sind. Sodann wurden die Proben so schnell wie möglich unter Druck gesetzt.

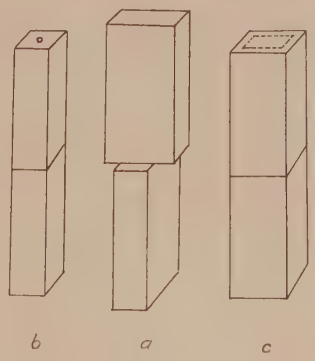


Fig. 2

Jeder Versuch bestand aus einer Serie von 10 Probekörpern, von welchen das Mittel der Zerreißfestigkeit genommen wurde.

Die Prüfhölzer wurden aus langjährig gelagertem Holz in Präzisionsausführung hergestellt.

Vergleichsweise wurden auch Untersuchungen mit kreuzweise verleimten Hölzern von 1 qcm Leimfläche durchgeführt. Die Dimensionen dieser Hölzer betrugen $10 \times 25 \times 80$ mm (Fig. 2a). Als Fig. 2c sind noch quadratische Probekörper größeren Formats ($17 \times 17 \times 70$ mm) aufgeführt, die für besondere Zwecke dienten.

5. Luftfeuchtigkeit und Wassergehalt des Holzes.

Der Wassergehalt der atmosphärischen Luft bleibt in der Regel hinter den theoretischen Sättigungswerten zurück. Man nimmt an, daß durchschnittlich etwa $^2/_3$ des Sättigungswertes erreicht werden.

Wie schon eingangs erwähnt, beeinflußt der wechselnde Wassergehalt der Luft ohne Zweifel auch die Festigkeit der Leimfuge und die Trokkendauer. Um diese Einflüsse auszuschalten, ist es daher notwendig, die Prüfkörper jeweils in einem Luftraum von konstantem Feuchtigkeitsgehalt solange zu lagern, bis ein einheitlicher Trockenzustand des Holzes und des Leimes erreicht ist.

Gesättigte Lösungen verschiedener anorganischer Salze, die noch festen Bodenkörper ent-

halten, können dazu dienen, in einem geschlossenen Raum einen konstanten Wasserdampfdruck einzustellen. Das Verhalten einiger solcher Salze wurde von Obermiller und Görtz[4]) näher untersucht. Sie stellten Werte fest, wie sie aus Tabelle I hervorgehen.

Tabelle I.

Relative Luftfeuchtigkeit über:

KCl	= 86 Proz.	$Ca(NO_3)_2$	= 55 Proz.
NaCl	= 75 Proz.	K_2CO_3	= 45 Proz.
NH_4NO_3	= 65 Proz.	$CaCl_2$	= 35 Proz.

Um die für die vorliegende Arbeit und die eventuell vorzuschlagende Methode am besten geeignete Luftfeuchtigkeit zu finden, wurden 7 Exsikkatoren mit obigen 6 Salzlösungen, in denen sich genügend festes Salz als Bodenkörper befand, und einer mit dest. Wasser je ca. 4 cm hoch gefüllt. Die Exsikkatoren befanden sich in einem Raum von ca. 20° Temperatur. In einer ersten Versuchsreihe wurden in jeden der 7 Exsikkatoren je 5 Stück der Prüfkörper vom Querschnitt 10×25 mm gebracht, in bestimmten Zeitabständen wurden die Gewichtsänderungen gemäß Tabelle IV festgestellt. In einer zweiten Versuchsreihe wurden Prüfkörper von quadratischem Querschnitt (16×16 mm) in den Exsikkatoren bis zur Gewichtskonstanz gelagert. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle II. Die Zahlen der fünf einzelnen Proben stimmen in allen Fällen gut miteinander überein. Es sind jeweils die Werte einer Probe wiedergegeben.

[4]) Obermiller und Görtz, Z. physik. Chem. **109**, 145 (1924).

Fig. 3 zeigt die zu Tabelle IIa gehörigen Kurven.

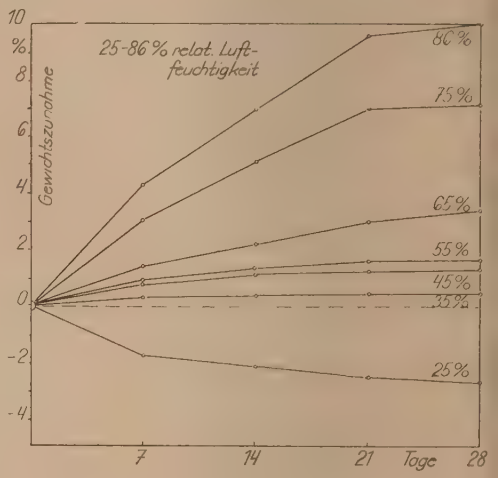


Fig. 3

Die Kurven für 55 und 45 Proz. Feuchtigkeit (relat.) weichen am wenigsten von einer Geraden parallel zur Abszissenachse ab, diese Hölzer haben also die kleinste Gewichtsänderung erfahren, d. h. der durchschnittliche Feuchtigkeitsgehalt des betreffenden Arbeitsraumes betrug ca. 50 Proz. Es ergab sich also aus den obigen Versuchen:

1. Der günstigste Feuchtigkeitsgrad für die folgenden Versuche wurde mit 55 Proz., wie er sich über $Ca(NO_3)_2$ einstellt, ermittelt.

2. Die Einstellungszeit bis zur Gewichtskonstanz beträgt bei Hölzern obigen Formats in ruhender Luft etwa 30 Tage. Bei den späte

Tabelle IIa, b und c.

Gewichtsänderung der Prüfhölzer bei verschiedenem Sättigungsgrad der Luft mit Wasserdampf

	Relative Luftfeuchtigkeit	Querschnitt	Gewicht der Hölzer nach Tagen: 0	7	14	21	28
a)	100 Proz. (dest. Wasser) . .	10×25 mm	15,63 g	16,28 g	16,69 g	17,08 g	17,14 g
	86 Proz. (KCl)	Rotbuche	12,25 „	12,62 „	12,87 „	13,09 „	13,11 „
	75 Proz. (NaCl)		12,41 „	12,58 „	12,68 „	12,77 „	12,82 „
	65 Proz. (NH_4NO_3) . . .		13,15 „	13,26 „	13,32 „	13,36 „	13,37 „
	55 Proz. ($Ca(NO_3)_2$) . . .		12,13 „	12,24 „	12,26 „	12,28 „	12,29 „
	45 Proz. (K_2CO_3)		13,08 „	13,12 „	13,13 „	13,14 „	13,14 „
	35 Proz. ($CaCl_2$)		15,54 „	15,28 „	15,23 „	15,17 „	15,13 „
b)	100 Proz. (dest. Wasser) . .	17×17 mm	11,60 g	12,90 g	13,22 g	13,41 g	13,46 g
	86 Proz. (KCl)	Rotbuche	11,56 „	12,08 „	12,38 „	12,48 „	12,49 „
	75 Proz. (NaCl)		11,51 „	11,80 „	11,98 „	12,01 „	12,02 „
	65 Proz. (NH_4NO_3) . . .		10,64 „	10,82 „	10,91 „	10,97 „	10,99 „
	55 Proz. ($Ca(NO_3)_2$) . . .		10,56 „	10,58 „	10,58 „	10,58 „	10,58 „
	45 Proz. (K_2CO_3)		10,79 „	10,73 „	10,71 „	10,70 „	10,59 „
	35 Proz. ($CaCl_2$)		11,29 „	11,21 „	11,18 „	11,16 „	11,15 „
c)	55 Proz. ($Ca(NO_3)_2$) . . .	10×10 mm Rotbuche	0 4,852 g	2 4,860 g	4 4,867 g	6 4,874 g	8 4,874 g

meistens benutzten Hölzern von 10 × 10 mm Querschnitt ist sie unter gleichen Bedingungen etwa 8 Tage.

6. Apparatur zur Einstellung konstanter Luftfeuchtigkeit.

Der Feuchtigkeitsaustausch in ruhender Luft geht sehr langsam vor sich, da er ausschließlich auf Diffusion beruht. Um diesen Austausch zu beschleunigen, entstand die Apparatur wie sie Fig. 4 zeigt.

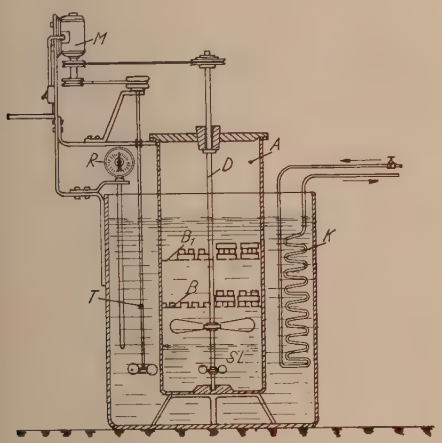


Fig. 4

Durch die kleinen Flügel des Doppelrührers *D* wird die unten im Gefäß *A* befindliche Salzlösung *Sl* ständig gerührt, während die dicht darüber rotierenden großen Flügel die in dem geschlossenen Gefäß *A* befindliche Luft dauernd umwälzen, wodurch sie sowohl mit den Holzkörpern als auch der Salzlösung in innige Berührung kommt. *B* und B_1 sind zwei Drahtgitter, auf denen die Hölzer gelagert werden. Der obere Abschluß erfolgt durch eine aufgeschliffene Glasplatte, diese ist geteilt, damit der Apparat beschickt werden kann, ohne daß der Rührer entfernt zu werden braucht. Das Gefäß *A* ist in einem Thermostaten *T* untergebracht, der es erlaubt, mittels der Kühlschlange *K* und des elektrischen Temperaturreglers *R* die Temperatur von 20° genau einzuhalten.

In diesem temperatur- und dampfdruckkonstanten Raum wurde die Gewichtsänderung von Prüfhölzern unter verschiedenen Versuchsbedingungen verfolgt.

Tabelle III zeigt das Verhalten von lufttrockenen Prüfstäben vom Querschnitt 10 × 25 mm. Um festzustellen, welchen Einfluß der Leimauftrag auf die Holzfläche auf die Einstellung der Gewichtskonstanz ausübt, wurden je 5 Proben mit Hautleim von 25, 30 und 35 Proz. Konzentration verleimt, 12 Stunden unter der Presse getrocknet und täglich gewogen.

Tabelle III. Gewichtsänderung von Prüfstäben aus Rotbuche über $Ca(NO_3)_2$ = 55 Proz. Feuchtigkeit in bewegter Luft.

Versuchsbedingungen	Konzentration der Leimlösungen	Gewicht der Hölzer nach Tagen: 0	1	2	3	4
Holzquerschnitt 10 × 25 mm	nicht geleimt	15,30 g	15,40 g	15,46 g	15,47 g	15,48 g
	25 Proz.	14,31 „	14,43 „	14,47 „	14,48 „	14,48 „
	30 Proz.	13,35 „	13,45 „	13,47 „	13,48 „	13,48 „
	35 Proz.	13,56 „	13,70 „	13,77 „	13,78 „	13,78 „

In bewegter Luft wird die Erreichung des konstanten Zustands außerordentlich beschleunigt. Dies gilt sowohl für die Hölzer ohne als auch mit Leimauftrag. Die Einstellung erfolgt schon nach 4 Tagen gegenüber 30 Tagen in ruhender Luft.

Von einigem Interesse war noch die Einstellungsdauer der Rotbuchenhölzer vom Format 120 × 50 × 25 mm, wie sie früher von E. Sauer[5]) zur Messung der Fugenfestigkeit verwendet wurden. Bei einer Versuchsreihe von 8 Probekörpern erfolgte die Einstellung in 3—4 Monaten. Diese lange Einstellungsdauer läßt wiederum die Vorteile kleinerer Probekörper erkennen.

[5]) E. Sauer, Kolloid-Z. **33**, 40 (1923).

7. Abhängigkeit der Fugenfestigkeit von der Luftfeuchtigkeit.

Die Vorschriften des R.A.L. zur Prüfung von Kasein-Kaltleimen geben an, daß die vorbereiteten, verleimten Prüfhölzer bei ca. 65 Proz. relat. Luftfeuchtigkeit und 20° C 6 Tage lagern sollen.

Meist begnügt man sich damit, die Prüfkörper 6 Tage lang im Arbeitsraum aufzubewahren. Einerseits ist nun die jeweils herrschende Luftfeuchtigkeit in sehr starkem Maße von dem herrschenden Wetter und der Jahreszeit abhängig; demzufolge ist auch der Wassergehalt der Probekörper ständigen Schwankungen unterworfen. Anderseits muß, wie schon erwähnt, mit

einem erheblichen Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Versuchsergebnisse gerechnet werden. Um diesen Einfluß zu prüfen, wurden nachfolgende Versuchsreihen durchgeführt. Die Versuche wurden in zwei Gruppen unterteilt:

1. Hirnholzverleimung mit Rotbuchenhölzern im Format $10\times25\times80$ mm, gekreuzt (Fig. 2a).

2. Hirnholzverleimung mit Rotbuchenhölzern im Format $10\times10\times70$ mm, Faser auf Faser (Fig. 2b).

Die Prüfkörper vom Format $10\times25\times80$ mm wurden vor und nach der Verleimung je 25 Tage in die Exsikkatoren mit konstanter Luftfeuchtigkeit eingelegt, die Prüfkörper vom Format $10\times10\times70$ mm blieben 10 Tage in den Exsikkatoren.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle IV und Fig. 5 wiedergegeben.

Tabelle IV. Fugenfestigkeit von Hautleim, 35 Proz. Konzentration und 55 Proz. relat. Luftfeuchtigkeit bei Hirnholzverleimung.

Luftfeuchtigkeit Proz.	Trockenmittel	Fugenfestigkeit Mittel von 10 Einzelwerten in den Formaten: $10\times25\times80$ „Kreuzstellung“	$10\times10\times70$ „Faser auf Faser“	$17\times17\times70$ „Randzone“
100	Wasser	0	0	0
86	KCl	108,1 kg/qcm	120,9 kg/qcm	122,2 kg/qcm
75	NaCl	114,8 „	132,2 „	136,0 „
65	NH_4NO_3	119,9 „	141,1 „	152,3 „
55	**$Ca(NO_3)_2$**	**135,6** „	**146,9** „	**157,7** „
45	K_2CO_3	148,0 „	148,0 „	182,5 „
35	$CaCl_2$	152,4 „	164,3 „	140,2 „

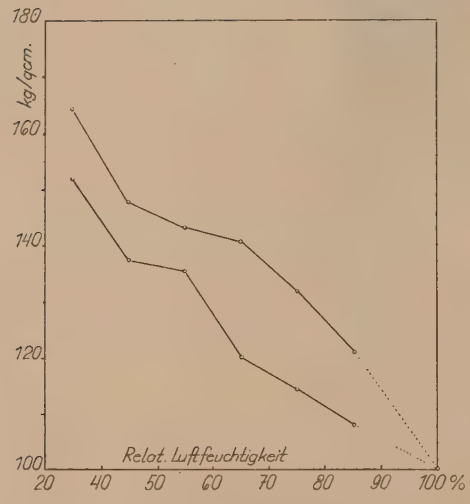


Fig. 5

Die Zahlen lassen erkennen, daß mit abnehmender Feuchtigkeit die Fugenfestigkeit dauernd ansteigt. Dementsprechend werden bei 25 Proz. Luftfeuchtigkeit erheblich höhere Festigkeiten erzielt als bei 55 Proz. Trotzdem muß der letztere Wert für allgemeine Untersuchungen beibehalten werden, da er dem allgemein herrschenden Zustand der äußeren Atmosphäre am nächsten kommt.

Die bei der Leimung „Faser auf Faser“ ermittelten Festigkeiten sind durchschnittlich etwa 10 Proz. höher als bei der Verleimung in Kreuzstellung. Ebenso ist die Streuung der Einzelwerte bei dem ersteren Verfahren geringer.

8. Abhängigkeit von der Randzone.

Unter Randzone sei der Teil der Leimfläche verstanden, welcher unmittelbar an die Außenkanten angrenzt. Es lag die Vermutung nahe, daß diese Zone einen gewissen Einfluß auf die Meßergebnisse haben könne, besonders bei dem Vergleich mit den Ergebnissen der Methoden, die eine größere Leimfläche verwenden. Der Anteil der Randzone im Verhältnis zur Leimfläche ist z. B. bei den Prüfkörpern nach Rudeloff mit 25 qcm Fläche viel geringer als bei einer Leimfläche von 1 qcm, wie folgende Zahlen zeigen.

Leimfläche	Umfang	Verhältnis Fläche : Umfang
25,0 qcm	20 cm	1 : 0,8
1,0 qcm	4 cm	1 : 4

Ein Einfluß der Randzone würde also im letzteren Falle eine erheblich größere Rolle spielen als bei den größeren Flächen. Um dies festzustellen, wurde folgender Weg gewählt:

Rotbuchenhölzer vom Format $17\times17\times70$ mm wurden unter genau den gleichen Bedingungen verleimt, wie vorher die vom Format $10\times10\times70$ mm (Fig. 2c). Die Prüfkörper wur-

.en unmittelbar vor der Zerreißung auf einer Präzisions-Kreissäge auf allen 4 Seitenflächen beschnitten, so daß ein Kern von 1 qcm Querschnitt bestehen blieb. Dieser wurde genau wie schon vorher beschrieben auf Fugenfestigkeit geprüft. Die Versuche wurden ebenfalls bei den vorher genannten verschiedenen Luftfeuchtigkeiten durchgeführt. Zu diesem Zweck lagerten die Hölzer wegen ihres größeren Querschnittes 25 Tage in den betreffenden Exsikkatoren. Die gefundenen Zahlen sind in Tabelle IV als letzte Spalte mit aufgeführt.

Bei den höheren Luftfeuchtigkeiten zeigen diese Körper ohne Randzone kaum einen Unterschied gegenüber den Werten der Hölzer von 10×10 mm Querschnitt der nebenstehenden Spalte. Dagegen ist eine merklich größere Festigkeit bei den geringen Feuchtigkeitsgraden zu erkennen. Bei dem „Normalzustand", d. h. bei 55 Proz. Luftfeuchtigkeit, ist der Einfluß der Randzone gering, so daß er weiterhin nicht berücksichtigt wurde.

9. Abhängigkeit der Fugenfestigkeit von der Dauer der Belastung beim Trocknen.

Prüfkörper vom Format 10×10×70 mm wurden mit einer 35proz. Lösung des früher benutzten Hautleims verleimt und zum Trocknen in die oben beschriebenen Federdruckpressen eingespannt.

Je 1 Serie der Prüfkörper wurde nach 6, 12 und 24 Stunden vom Druck entlastet und je 10 Tage bei 55 Proz. relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Die dann festgestellten Werte der Fugenfestigkeit zeigt Tabelle V.

Tabelle V.

Fugenfestigkeit bei verschiedener Dauer der Druckbelastung während des Trocknens.

	Dauer der Druckbelastung	Holzformat	Fugenfestigkeit
1.	6 Stdn.	10×10×70 mm	144,0 kg/qcm
2.	12 Stdn.	10×10×70 mm	168,0 kg/qcm
3.	24 Stdn.	10×10×70 mm	162,0 kg/qcm

Bezüglich der Dauer der Belastung ergibt sich, daß zwischen 6 und 12 Stunden die Werte noch erheblich ansteigen, daß jedoch nach 12 Stunden ein weiteres Ansteigen nicht mehr stattfindet. Daher wurden im Laufe dieser Arbeit alle Prüfkörper mindestens 12 Stunden unter Druck belassen.

10. Abhängigkeit von der Holzart.

Die Frage, wie sich verschiedene Holzarten bei der Zerreißprobe verhalten, ob andere Holzarten als Rotbuche vielleicht einheitlichere Einzelwerte ergeben, wurde an Rotbuchen-, Weißbuchen- und Ahornholz untersucht, da diese Holzarten für derartige Versuche auch von anderen Forschern als besonders geeignet bezeichnet wurden. Die Verleimung geschah unter den gleichen Bedingungen wie vorher beschrieben. Die Ergebnisse zeigt Tabelle VI.

Tabelle VI. Fugenfestigkeit von 35proz. Hautleim bei verschiedenen Holzarten.

Holzart:	Rotbuche kg/qcm	Weißbuche kg/qcm	Ahorn kg/qcm
Fugenfestigkeit	154	152	127
	162	188	167
	167	178	180
	150	163	130
	157	155	141
	171	190	126
	147	181	152
	152	174	139
	163	173	126
	148	188	168
Mittelwert:	158,1	174,2	145,6

Den höchsten Mittelwert ergibt Weißbuche mit 174,2, einen mittleren etwas niedrigeren Wert Rotbuche mit 158,1 und schließlich stark abfallend Ahorn mit 145,6 kg/qcm. Der Vergleich der Einzelwerte zeigt, daß die Streuung bei Rotbuche und Weißbuche etwa gleich groß, jedoch für Ahorn erheblich größer ist. In der Folge wurde daher stets Rotbuchenholz als Material für die Prüfkörper verwandt.

Eine Entscheidung darüber, welche Holzart für die Leimprüfung nach jeder Richtung am geeignetsten ist, kann natürlich nach diesen wenigen Versuchen nicht getroffen werden. Es handelte sich hier nur darum, festzustellen, ob Rotbuche dem von amerikanischen Forschern vielbenutzten Ahorn unterlegen ist.

11. Abhängigkeit der Fugenfestigkeit von der Konzentration der Leimlösung.

Die Versuche über die Konzentrationsabhängigkeit wurden in zwei Gruppen durchgeführt:

a) Unter normaler Verleimung von Prüfkörpern des Formats 10×10×70 mm.

b) Mit Vortränkung der Holzflächen mit einer 5- und 8proz. Haut- bzw. Knochenleimlösung.

Die Vortränkung hat den Zweck, Ungleichmäßigkeiten in der Struktur der Hirnholzflächen, wie sie durch verschieden starke Jahresringe des Holzes, durch ungleichmäßigen Schnitt und anderes hervorgerufen werden, auszugleichen. Zu diesem Zweck wurden die Schnittflächen der

Prüfkörper nach der Trennung mittels der Gehrungssäge in der Hautleimreihe mit einer ca. 70° C heißen 5proz. Hautleimlösung bestrichen, bis ein Einziehen in die Poren der Holzflächen nicht mehr feststellbar war. Sodann wurden die Prüfkörper bei konstantem Feuchtigkeitsgehalt von 55 Proz. wieder getrocknet und dann normal weiterverarbeitet. Bei der Knochenleimreihe wurde genau so verfahren, nur daß hierbei eine 8proz. Knochenleimlösung zur Vortränkung benutzt wurde.

Die Konzentrationen wurden in der Hautleimreihe von 20—50 Proz., in der Knochenleimreihe von 30—50 Proz. jeweils von 5 zu 5 Proz. abgestuft. Als Prüfkörper wurden wiederum Rotbuchenhölzer vom Format 10×10×70 mm gewählt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle VII und Fig. 6.

Tabelle VII. Einfluß der Leimkonzentration auf die Fugenfestigkeit.

Konz. der Leimlösung Proz.	Hautleim		Knochenleim	
	normal kg/qcm	vorgetränkt kg/qcm	normal kg/qcm	vorgetränkt kg/qcm
20	49,0	81,0	—	—
25	136,0	140,0	—	—
30	140,0	173,0	80,0	125,0
35	155,6	220,0	123,0	175,2
40	166,6	253,0	145,0	198,2
45	184,0	212,6	160,0	220,0
50	147,0	166,6	156,0	221,2

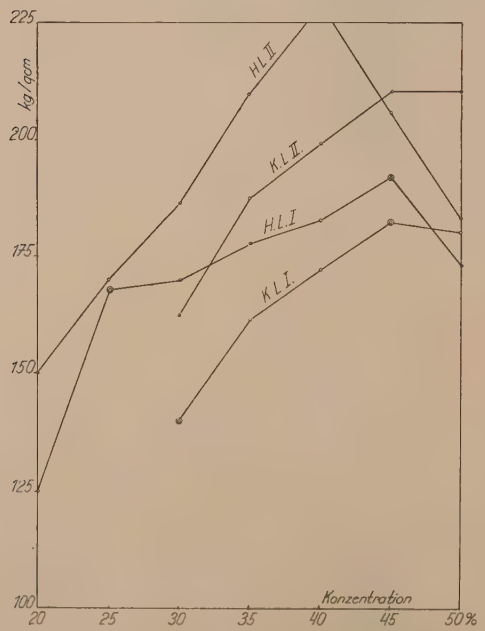


Fig. 6

Die Fugenfestigkeit bei normaler Verleimung steigt mit zunehmender Konzentration innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereichs annähernd geradlinig an. Dieser Bereich liegt bei Hautleim zwischen 30 und 45 Proz. Unterhalb und oberhalb dieser Werte ist ein starkes Absinken der Festigkeit zu verzeichnen. Offenkundig treten Unregelmäßigkeiten zu Tage, die auf ungeeignete Ausbildung der Leimschicht zurückzuführen sind. Bei niederen Konzentrationen dringt die Leimlösung infolge zu geringer Viskosität stark in die Poren des Holzes ein; die Leimschicht erleidet beim Trocknen Unterbrechungen. Bei sehr hoher Konzentration wird die notwendige enge Annäherung der beiden Holzkörper behindert. Die Leimverbindung erreicht dann nicht mehr ihre volle Festigkeit.

Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konzentration und Fugenfestigkeit wurden früher schon mehrfach ausgeführt, so von M. Rudeloff[6]) und E. Sauer[7]). Die früheren Befunde stimmen mit den vorliegenden qualitativ gut überein, jedoch sind die Festigkeitszahlen der neuen Methode bedeutend höher als die früher ermittelten.

Durch die Holztränkung mit Leimlösung wird eine weitere Steigerung der Fugenfestigkeit sowohl für Hautleim als auch für Knochenleim erreicht. Sinngemäß fallen bei niederen Konzentrationen die Störungen infolge Porosität des Holzes hier weg, da die Poren geschlossen sind. Für Hautleime wurde die bemerkenswerte Höchstfestigkeit von 253 kg/qcm gefunden.

12. Abhängigkeit der Fugenfestigkeit von der Art der Schnittherstellung.

Ohne Zweifel übt die Art der Bearbeitung der Schnittfläche einen bestimmenden Einfluß auf die Leimverbindung aus. Die Holzflächen sollen möglichst eben, jedoch nicht ausgesprochen glatt sein. Die Schnittflächen wurden, wie oben erwähnt, mit einer feinen Gehrungssäge von Hand hergestellt. Diese Art der Bearbeitung liefert einen genügend ebenen Schnitt, dessen Oberfläche jedoch nicht völlig gleichförmig ist. Vergleichsweise wurden daher die Schnittflächen mit einer feinen Präzisionskreissäge hergestellt, welche völlig ebene, gleichförmig glatte Flächen lieferte.

Der Unterschied der Fugenfestigkeit beider Schnittarten wurde durch einige Versuchsreihen festgestellt, die sich in Tabelle VIII finden.

[6]) M. Rudeloff, loc. cit.
[7]) E. Sauer, loc. cit.

Tabelle VIII. Einfluß der Flächenbearbeitung auf die Fugenfestigkeit.

Leimart	Leimkonzentration Proz.	Flächenbearbeitung eben—glatt (Kreissäge) kg/qcm	eben—glatt (Gehr.-Säge) kg/qcm
Hautleim	20	42	49
	25	128	136
	30	146	140
	35	144	155
	40	154	166
Knochenleim	30	48	80
	35	120	123
	40	143	145
	45	152	160
	50	129	156

Keineswegs bewirkt die mit größerer Präzision maschinell hergestellte Schnittfläche eine höhere Festigkeit der Verleimung. Im Gegenteil liefert der weniger glatte Schnitt der Gehrungssäge die etwas günstigeren Werte. Die geringen Unebenheiten der Schnittfläche werden dadurch ausgeglichen, daß beim vorliegenden Verfahren Faser auf Faser, genau wie sie durchschnitten wurden, wieder aneinandergefügt werden.

Die Schnittherstellung mit der Gehrungssäge wurde daher weiterhin für alle Versuche angewandt.

13. Zerreißversuche mit geschäfteten Proben.

Um eine Vergleichsmöglichkeit mit einer anderen Methode zur Feststellung der Fugenfestigkeit zu erhalten wurden weiterhin noch Versuche mit der „Schäftungsmethode" ausgeführt, wie sie vom R.A.L. zur Feststellung der Fugenfestigkeit von Kaltleimen vorgeschrieben wird[8]). Es lag nahe, gerade diese Methode heranzuziehen, da sie ein Zwischenglied zwischen der Hirnverleimung und der Parallelfaserverleimung darstellt. Es war zu klären, ob auch bei der Schäftung die Holzfestigkeit noch ausreichend groß ist, um den bei der Zerreißung von Fugen aus Haut- und Knochenleimen weit größeren Kräften standzuhalten.

Die Proben bestanden aus geradegewachsenen, astfreien Kieferholzstäben von 30 mm Breite, 10 mm Höhe und 300 mm Länge. Die Schäftung wurde im Verhältnis 1:4 hergestellt. Je zwei zueinandergehörige Probehälften wurden so aufeinander gepreßt, daß die Schäftungsflächen sich deckten und 12 Stunden in einer Einspannvorrichtung, in der sich die Leimflächen nicht verschieben konnten, unter normalem Zwingendruck gehalten. Dann wurden die Proben ca. 6 Tage bei 55 Proz. relat. Luftfeuchtigkeit und 20° C gelagert[9]).

Es wurde je eine Konzentrationsreihe von Hautleim bei 25, 30 und 35 Proz. und Knochenleim bei 30, 35 und 40 Proz. auf ihre Fugenfestigkeit untersucht.

Tabelle IX. Verleimung durch Schäftung.

Konzentration Proz.	Fugenfestigkeit Hautleim kg/qcm	Knochenleim kg/qcm
25	37,0	—
30	40,3	33,1
35	73,4	27,6
40	—	36,1

Im Vergleich zur Hirnholzleimung sind obige Festigkeitszahlen sehr niedrig. Es ist festzustellen, daß das „Schäftungsverfahren" im allgemeinen höhere Werte liefert als im vorliegenden Fall, vermutlich war die Holzbeschaffenheit ungeeignet.

Die weit umständlichere Art der Ausführung ließ jedoch von vornherein davon absehen, das Verfahren mit in den Bereich der Untersuchung zu ziehen.

14. Untersuchung von Handelssorten.

Um festzustellen, wie sich die Methode der 1 qcm-Hirnholzverleimung zur Untersuchung von Handelsleimsorten eignet, wurden je 8 Sorten Haut- und Knochenleime verschiedener Herkunft auf ihre Fugenfestigkeit geprüft. Weiter sollte untersucht werden, ob die Fugenfestigkeit in einem Zusammenhang mit der Viskosität des betreffenden Leimes, gemessen nach Vorschrift des R.A.L.[10]), bei einer Konzentration von 17,75 Proz. und 30° (Knochenleim) bzw. 40° C (Hautleim) steht. Die Untersuchungen wurden mit Prüfkörpern aus Rotbuchenholz 10×10 ×70 mm bei 55 Proz. Feuchtigkeit und den übrigen in der Arbeit erwähnten Normalbedingungen vorgenommen. Die Ergebnisse enthält Tabelle X.

Bei Vergleichung der Fugenfestigkeit ist zu beachten, daß für Hautleim eine Konzentration von 35 Proz., für Knochenleim 40 Proz. angewandt wurde, daß also für letzteren die Ver-

[8]) Siehe Fußnote 2.

[9]) Die Zerreißprüfung wurde in der Materialprüfungsanstalt der Technischen Hochschule Stuttgart ausgeführt, wo dieses Verfahren vorzugsweise angewandt wird.

[10]) Siehe Fußnote 2.

Tabelle X. Fugenfestigkeit und Viskosität von Handelssorten.

Nr.	Art des Leims	Bezeichnung	Viskosität*) Englergrade	Fugenfestigkeit**) kg/qcm
1	Hautleim	El	4,34	158
2		Gh	4,54	156
3		Sr	4,81	159
4		Nl. 3	7,60	195 bei
5		Ls. B	9,58	170 35%
6		Nl. 2	9,87	184
7		Ed. A	12,92	181
8		Ls. C	17,22	167
1	Knochenleim	Gh	1,54	145
2		Ms	2,32	146
3		F. I	2,68	164
4		Ml	2,73	164 bei
5		F. II	3,22	184 40%
6		Sl	3,29	174
7		Rg	3,75	164
8		K. 19	4,36	150

*) Hautleim: 40° und 17¾ Proz.; Knochenleim: 30° und 17¾ Proz.
**) Mittel von 10 Einzelwerten.

suchsbedingungen günstiger waren. Bei einzelnen Hautleimen von extrem hoher Viskosität erwies sich jedoch die Verwendung einer höheren Konzentration als untunlich.

Zusammenfassung.

1. Bei Prüfung von Glutinleimen auf Zerreißfestigkeit (Fugenfestigkeit) ist vorzugsweise die Hirnholzverleimung (Leimfläche senkrecht zur Faser) geeignet, da bei Verleimung parallel zur Holzfaser die Festigkeit des Holzes geringer ist als die der Leimfuge. Eine Vereinfachung des Verfahrens und eine Erhöhung der Zuverlässigkeit erscheint durch Wahl einer verhältnismäßig kleinen verleimten Fläche erreichbar.

2. Es wird ein Verfahren zur Durchführung von Zerreißproben mit Prüfkörpern aus Rotbuchenholz $10 \times 10 \times 70$ mm und quadratischer Leimfläche von 1 qcm angegeben.

3. Die Belastung der geleimten Prüfkörper beim Trocknen geschieht durch kleine Federdruckpressen mit regelbarem Druck. Eine vollkommen gleichförmige Druckverteilung auf die Leimfläche wird durch genaue Zentrierung der Prüfkörper herbeigeführt. Als Mindestdauer der Belastung beim Trocknen wurden 12 Stunden ermittelt.

4. Das Einstellen eines konstanten Wassergehaltes der Prüfkörper wird in einem geschlossenen Gefäß über gesättigten Salzlösungen von bestimmten Dampfdrucken erreicht. Es wurde ein Apparat verwendet, der es durch Luft- und Flüssigkeitsbewegung bei konstanter Temperatur gestattet, die Prüfkörper in kurzer Zeit auf einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt zu bringen. Konstante Feuchtigkeit stellt sich bei Holz von 10×10 mm Querschnitt in ruhender Luft in 8 Tagen, in bewegter Luft in 4 Tagen ein.

5. Der Einfluß des Wassergehaltes der Prüfkörper wurde bei sieben verschiedenen Graden der relativen Luftfeuchtigkeit von 35—100 Proz. untersucht. Am zweckmäßigsten erwies sich ein Feuchtigkeitsgehalt von 55 Proz. [Einstellung über $Ca(NO_3)_2$], welcher bei den weiteren Versuchen ausschließlich angewandt wurde. Mit steigendem Wassergehalt der Luft nimmt die Fugenfestigkeit ab, derart, daß bei 100 Proz. Wassergehalt der Luft der Wert der Festigkeit annähernd $= 0$ ist.

6. Der Einfluß der Randzone der Leimfuge auf die Fugenfestigkeit ist bei den gewählten Arbeitsbedingungen gering. Ebenso ist eine verschiedenartige Herstellung des Schnittes ohne Wirkung, falls der Schnitt eben und nicht zu glatt ist.

7. Bezüglich der Konzentration der Leimlösung wurde festgestellt, daß die Fugenfestigkeit unterhalb einer bestimmten Konzentration nur gering ist, bei zunehmender Konzentration schnell ansteigt und einen annähernd konstanten Höchstwert erreicht, der bei Hautleim höher liegt als bei Knochenleim, wie dies ähnlich schon von Rudeloff festgestellt wurde.

8. Obwohl die gefundenen Werte für die Fugenfestigkeit den bei früheren Messungen ermittelten Durchschnitt erheblich übersteigen, also bestimmte Fehlerquellen durch die neue Versuchsanordnung anscheinend ausgeschaltet sind, ist immer noch bei den Versuchsreihen mit einer starken Streuung der Einzelwerte zu rechnen.

9. Von einer Anzahl von Handelssorten, und zwar sowohl von Hautleimen wie auch Knochenleimen wurde die Viskosität und Fugenfestigkeit bestimmt, um ein Bild von der praktischen Anwendbarkeit der neuen Prüfmethode zu gewinnen.

Über die Aufschließung pflanzlicher Faserstoffe mit mehrwertigen Alkoholen.*)

Von H. Erbring und H. Geinitz.

(Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.)

Einleitung.

1. Zur technischen Gewinnung von Zellulose aus zellulosehaltigen Ausgangsstoffen wie insbesondere Holz kommen gegenwärtig nur wenige Verfahren im Großbetrieb zur Ausführung. Die drei bekanntesten sind: Das Sulfitverfahren, das Natron- und das Sulfatverfahren. Gearbeitet wird meistens nach dem ersteren. Die zum Aufschließen dienende Lösung enthält Kalziumsulfit und freie schweflige Säure. Nach Mitscherlich wird bei diesem Verfahren 30—48 Stunden bei 110—125° unter $2^1/_2$—3 Atmosphären Druck gekocht, nach dem Ritter-Kellner-Verfahren 7—12 Stunden bei 4—6 Atmosphären und 140—160°. Der Kochung folgt kräftiges Auswaschen mit Wasser und darauf Bleichung. Auf diese Weise gewinnt man einen recht guten Sulfitzellstoff. Beim Natronkochprozeß wird zerkleinertes Rohmaterial in 6—8proz. Natronlauge eingetragen und in 6—10 Stunden bei 150—180° aufgeschlossen. Der Druck beträgt hierbei 6—8 Atmosphären. Bevor der so hergestellte Natronzellstoff weiter verarbeitet wird, bleicht man ihn ebenfalls. An Stelle von reiner Natronlauge setzt sich die Aufschlußlösung des Sulfatverfahrens aus Natronlauge, Natriumsulfid, Natriumkarbonat und Natriumsulfat zusammen. Da bei diesem Prozeß natriumsulfidhaltige Lösungen verwendet werden, hat es vor dem Natronverfahren einen nicht unbedeutenden wirtschaftlichen Vorteil. Auch diese Aufschlußmethode liefert eine brauchbare Zellulose[1]).

Es hat jedoch an Anstrengungen nicht gefehlt, noch andere als die bisher genannten Aufschlußmittel und Methoden ausfindig zu machen. So ist u. a. auch ein bereits älteres Verfahren wieder vorgeschlagen worden, nach welchem aus Zellulose-Rohstoffen durch Druckkochung mit Salpetersäure die unerwünschten Begleitsubstanzen entfernt werden[2]). Speziell zur Gewinnung von Zellulose aus Stroh und Gräsern verschiedenster Arten — eine Aufgabe, die gegenwärtig weitgehendst Beachtung findet — sind ebenfalls bereits eine Reihe von Aufschlußverfahren bekannt. Da es sich aber in diesem Falle um ein Arbeitsgebiet handelt, in dem noch keineswegs alle Fragen restlos geklärt sind, werden immer wieder neue Versuchsergebnisse veröffentlicht. Aus der vorhandenen großen Anzahl solcher Arbeiten sollen nur einige angeführt und das Wesentliche kurz wiedergegeben werden.

Bekanntlich wird Stroh, das auf Pappe oder Packpapier verarbeitet werden soll, durch mehrstündiges Erhitzen unter Druck in einer 4—5proz. Kalklösung aufgeschlossen. Sollen aus dem Stroh jedoch z. B. feinere Papiersorten hergestellt werden, dann wird das Sulfat- oder Natronverfahren angewandt. Eine zusammenfassende Darstellung über alkalische Strohaufschlüsse gibt H. Magnus[3]). Der genannte Verfasser beabsichtigte, das Stroh in ein „Kraftstroh" für Futterzwecke überzuführen, und zwar mit Natronlauge, Ätzkalk und Soda als Aufschlußmittel. C. Pomilio[4]) schlägt einen Aufschlußprozeß für Stroh durch Behandlung desselben mit Alkali und anschließender Chlorgaseinwirkung vor. Er will hierdurch eine gute Zellulose gewinnen. S. Hilpert, Walter und H. Hofmeister[5]) hingegen schließen Stroh und Gräser in neutralen oder alkalischen Natriumsulfitlösungen auf. Sie erzielen hohe Ausbeuten, da in der aufgeschlossenen Faser die gesamte Asche und auch noch die Pentosane enthalten sind. Durch Behandlung von Stroh mit Schwefeldioxyd—Wasser-Gemischen verschiedener Zusammensetzung und bei Temperaturen von 90—130° erhalten S. Hilpert und F. Jordan[6]) einen leicht bleichbaren Rohzellstoff. Zusatz geringer Ammoniakmengen soll für den Aufschluß günstig sein. Interessant sind auch die Versuche von A. J. Rokitzkaja[7]). Dieser Forscher stellte fest, daß Mikroben, welche in Viehmist entstehen und leben, Stroh aufschließen. Ein brauchbares Verfahren zur Herstellung von Edelstrohzellstoff glaubt endlich J. Eggert[8]) ge-

*) Unter Benutzung der Dissertation von H. Geinitz.

[1]) Näheres siehe z. B. Ost-Rassow, Lehrbuch der Chem. Technol. (Leipzig 1932).

[2]) DRP. 391713, 395191, 395192; Schwed. P. 90600 vom 19. 3. 1937.

[3]) H. Magnus, Theorie und Praxis der Strohaufschließung. Inaug.-Diss. (Berlin 1920).

[4]) C. Pomilio, „Le Papier" (1924), 677.

[5]) S. Hilpert, Walter und H. Hofmeister, Zellulosechemie **14**, 33 (1933).

[6]) S. Hilpert, F. Jordan, Melliands Textilber. **14**, 315 (1933).

[7]) A. J. Rokitzkaja, Zellulosechem. **15**, 36 (1934).

[8]) J. Eggert, Zellulosechem. **9**, 81 (1936).

funden zu haben. Zerkleinertes, vom Schmutz befreites Stroh, aus dem die Knoten entfernt sind, da sie nur wenig Zellulosefasern enthalten und hauptsächlich aus Parenchymzellen bestehen, wird bei 160° unter Druck 2 Stunden mit 5proz. Natronlauge behandelt. Vorgeschlagen wird hierbei noch die Zugabe von Natriumsulfit zum Lösungsmittel. Eggert führte nach seinem Verfahren Aufschlußversuche mit Getreidestroh, Reisstroh, Bagasse, Koaliang, Chinagras und Bambus aus. Eine kürzlich erschienene Arbeit von K. Kellermann[9]) befaßt sich mit dem Aufschluß von Besenginster. Als Aufschlußmittel dienen Bisulfit, Neutralsalz (ein Gemisch von KCl und $NaHCO_3$), Kalziumhydroxyd, Magnesiumoxyd und Bariumhydroxyd. Kellermann arbeitet bei 160° und 5,5 Atmosphären Druck und findet, daß sich Kalziumhydroxydlösung am besten zur Gewinnung der Ginsterfaser eignet. Nach dem Aufschluß läßt sich die Faser leicht durch Bespritzen mit einem Wasserstrahl ablösen. Den Aufschlußgrad des Ginsters bestimmte er an Hand der Säuremenge, die sich beim Aufschließen aus Pektin und Gerbstoffen durch Abbau dieser Substanzen bildete.

Zu den angeführten Arbeiten kann zusammenfassend gesagt werden, daß sie fast alle mehr oder weniger den Sulfit- oder Natronkochprozeß als Grundlage haben und von eigentlich neuen Aufschlußmitteln und Aufschlußverfahren hierin nicht die Rede ist.

Im folgenden soll nun ein Verfahren beschrieben werden, bei dem mehrwertige Alkohole wie insbesondere Glykol oder Glyzerin als Aufschlußmittel dienen. Es hat sich gezeigt, daß zellulosehaltige Rohstoffe wie Stroh, Schilf, Kartoffelkraut usw. nach Behandlung mit diesen Flüssigkeiten unter Druck in kürzester Zeit unter Sprengung der Bindungen zwischen den inkrustierenden Substanzen und der Zellulose soweit destrukturiert werden, daß sie spontan oder aber bei geringer mechanischer Behandlung in einzelne Fasern zerfallen. Das Lignin geht zum überwiegenden Anteil während des Prozesses in Lösung. Eine Zugabe von Mineralsäure ist unzweckmäßig, da hierbei Zersetzung sowie Verkohlung auftritt. Um das zu gewinnende Zellulosematerial während des Aufschlußvorganges so schonend wie nur möglich zu behandeln, führt man den Prozeß mit stark verdünntem Glykol oder Glyzerin durch, wobei ein Zelluloserohstoff erhalten wird, der, aufgelöst in Kupferoxydammoniak, eine höhere Viskosität liefert, verglichen mit der durch Aufschluß in reinem Glykol erhaltenen Zellulose.

Anschließend sollen eine nähere Entwicklung des Verfahrens sowie die hauptsächlichsten Ergebnisse mitgeteilt werden.

Aufschluß von Stroh mit einem Gemisch von Glykol (Glyzerin)—Mineralsäure.

2. Schon sehr frühzeitig findet man in der Literatur Angaben über die Verwendung von Glyzerin bei der Behandlung pflanzlicher Rohstoffe. So erhitzte M. Hönig[10]) Stroh mit wasserfreiem Glyzerin und behielt dabei die Rohfaser als ungelösten Anteil zurück. Das gleiche Verfahren wurde wenig später von S. Gabriel[11]) und von J. König[12]) aufgegriffen. Gabriel änderte es dahin ab, daß er dem Glyzerin Ätzkali zusetzte, während J. König Zusätze von konzentrierter Schwefelsäure vorschlug. Bei diesen Untersuchungen handelte es sich jedoch ausschließlich um eine Rohfaserbestimmung in den betreffenden Pflanzen. Ein Ausbau oder eine Erweiterung der Versuche zu einem Verfahren mit dem Ziel einer möglichen Gewinnung der Zellulose aus den geeigneten pflanzlichen Ausgangsstoffen ist weder durchgeführt, noch lag es in der Absicht der genannten Forscher.

Glyzerin ebenso wie Glykol sind dann weiterhin ebenfalls unter Zusatz von wenig konzentrierter Salzsäure, insbesondere von B. Rassow und Mitarbeitern dazu benutzt worden, das Lignin aus dem Holz zu isolieren[13]). Durch Behandlung von Holz oder anderen zellulosehaltigen Stoffen mit diesem Gemisch (ebenso wie mit Zusatz von Schwefelsäure oder Zinkchlorid) konnte endlich von der früheren Köln-Rottweil-A.-G. in Berlin gezeigt werden[14]), daß „die inkrustierenden Bestandteile soweit gelockert oder verändert werden, daß sie nunmehr auch in anderen Stoffen löslich sind, die sonst nicht unmittelbar auf Holz aufschließend einwirken, wie z. B. Azeton, Essigsäure u. a.“. Es wurde daher ein Aufschluß des Holzes mit derartigen Mischungen und anschließende Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln vorgeschlagen.

[9]) K. Kellermann, Melliands Textilber. **19**, 2 (1938).

[10]) M. Hönig, Chem. Ztg. **14**, 868, 902 (1890).

[11]) S. Gabriel, Z. physiol. Chem. **16**, 370 (1892).

[12]) J. König, Z. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **1**, 1 (1898).

[13]) B. Rassow und K. Wagner, Wochenblatt f. Papierfabrikation **1932**, 1; B. Rassow und P. Neumann, Wochenblatt f. Papierfabrikation **1935**, 25; siehe auch H. Gabriel, Inaug.-Diss. (Leipzig 1930); J. Lang, Inaug.-Diss. (Leipzig 1931); P. Neumann, Inaug.-Diss. (Leipzig 1934).

[14]) DRP. 329566.

Von den Verfassern wurde festgestellt, daß er vorgeschlagene Zusatz von Mineralsäure, wie Salzsäure und Schwefelsäure, zu Glyzerin ich bei dem Aufschluß von Stroh als nicht weckmäßig erweist, da hierdurch das Faser-haterial stark geschädigt wird und bei den notwendigerweise anzuwendenden Versuchsbedingungen leicht Verkohlung auftritt. Bei wiederholten Nachprüfungen der für die Rohfaser-bestimmungen vorgeschlagenen Konzentrationen und ihren Übertragungen auf die Aufschlußuntersuchungen von Stroh war es nicht gelungen, mit einem Glyzerin, das z. B. auf 200 ccm 4 g konzentrierte Schwefelsäure enthielt[15]), Stroh unter einem Druck von $1^1/_2$—2 Atmosphären innerhalb 30 Minuten bei 135° aufzuschließen. In jedem Falle blieb infolge starker Zersetzung ein dunkelgefärbter, stark die Schleimhäute reizender Brei zurück. Auch bei weiterer wesentlicher Reduzierung der Säuremengen ließ sich keine überzeugende Verbesserung des Effektes erzielen.

Der Aufschluß unter Zusatz organischer Säuren.

3. Es lag nahe, den Aufschluß zu wiederholen in Gegenwart von bei weitem schwächer wirkenden organischen Säuren, wie beispielsweise in Gegenwart von Ameisensäure oder Essigsäure. Die Versuche haben gelehrt, daß unter diesen Bedingungen ein Aufschluß schnell und vollständig erzielt wird, ohne die zuvor beobachteten Zersetzungserscheinungen.

5 g ungewaschenes, getrocknetes und zerkleinertes Stroh (Haferstroh) wurden in Glyzerin ($d = 1{,}26$), das sich in einem Erlenmeyerkolben befand, eingetragen. Zu 100 ccm Glyzerin wurden 0,2 ccm 90proz. Ameisensäure zugesetzt. Der Ansatz wurde hierauf im Autoklaven bei 160° und 2 Atm. Druck 20 Minuten lang erhitzt. Nach dieser Zeit war das Stroh, das sich äußerlich in seiner Farbe nicht verändert hatte, stark gequollen. Es konnte leicht zwischen den Fingern zerdrückt werden, wobei es in einzelne Fasern zerfiel. Nach dem Aufschluß wurde das Stroh zwecks Abtrennung vom Lösungsmittel auf ein engmaschiges Sieb gegeben, wobei das Lösungsmittel abtropfte. Hierauf wurden die aufgeschlossenen Fasern zerrieben und kräftig mit Wasser ausgewaschen. Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß das erhaltene Fasermaterial praktisch frei von Lignin war. Mittels Chlorzinkjodlösung angefärbte Fasern sahen einheitlich violett aus, und mit einem Gemisch von Phlorogluzin—Salzsäure, das ligninhaltige Stoffe rot färbt, wurde keinerlei Farbreaktion erhalten.

Der Aufschluß ohne Säurezusatz.

4. Bei weiterer Ausarbeitung der Methode wurde gefunden, daß zur Aufschließung des Strohes es auch eines Zusatzes organischer Säure nicht bedurfte. Es genügt bereits die sich von selbst einstellende Säurebildung (aus dem Stroh), um den Aufschlußvorgang entsprechend einzuleiten und zu beschleunigen. Auch bei diesen Versuchen ging das Lignin praktisch vollständig in Lösung. Eine Anfärbung des zurückbleibenden Fasermaterials mit Phlorogluzin-Salzsäure verlief negativ, dagegen wurde es mit Chlorzinkjodlösung gleichmäßig violett bis blau gefärbt.

So konnten in ebenfalls kürzester Zeit (20 Minuten, 160°) ohne Ameisensäurezugabe aufgeschlossen werden nicht nur Hafer-, sondern auch Gersten-, Weizen- und Roggenstroh.

Auch bei tieferen Temperaturen läßt sich der Strohaufschluß mit Glyzerin ohne Säurezugabe bequem durchführen. Man kann dies dadurch erreichen, daß im Autoklav vor dem Erhitzen durch Einleitung von Stickstoff aus einer Bombe ein Druck von 4—5 Atmosphären erzeugt wird. Nach 30 Minuten ist das Stroh bei 130° aufgeschlossen.

Will man jedoch Druckkochung völlig vermeiden, so ist sowohl eine erheblich längere Einwirkungsdauer (die 50fache!) als auch eine bei weitem höhere Temperatur erforderlich. Hierbei tritt aber Dunkelfärbung des Strohes ein.

Der Aufschluß mit Glyzerin (Glykol)—Wasser-Gemischen.

5. Es hat sich weiterhin als möglich erwiesen, Stroh auch mit stark Wasser enthaltendem Glyzerin unter den oben erwähnten Versuchsbedingungen glatt aufzuschließen. So war der Strohaufschluß mit einem Glyzerin—Wasser-Gemisch im Verhältnis 1:1 als Aufschlußmittel in einer Zeit von 25 Minuten beendet. Dieser Glyzerin—Wasser-Aufschluß liefert eine Rohzellulose, die nur schwach-rötlich von Phlorogluzin-Salzsäure gefärbt wird, also nur noch geringe Mengen Lignin enthält.

Ein derartiger Aufschluß mit viel Wasser enthaltendem Glyzerin ist nicht nur aus wirtschaftlichen Gründen von erheblichem Interesse, sondern es wird durch seine Anwendung auch eine weitgehende Schonung der zu gewinnenden Zellulose ermöglicht. Der Wert einer Zellulose steigt

[15]) J. König, Unters. landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe, 4. Aufl. (1911), 292.

aber mit abnehmendem Schädigungsgrad ihrer nativen Struktur.

Über die besonders günstige Wirkung eines Glyzerin—Wasser- (oder auch Glykol—Wasser)-Aufschlusses in Abwesenheit jedweden Zusatzes organischer Säuren wird weiter unten noch genauer berichtet werden.

Aufschluß anderer zellulosehaltiger Stoffe.

6. Außer den schon erwähnten Stroharten wurden auch noch andere Faserstoffe hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber Glyzerin oder Glykol sowie ihren Gemischen mit Wasser untersucht. Besonders leicht ließ sich getrocknetes Schilf aus seinen inkrustierenden Bindungen lösen. Der Aufschluß war selbst bei den 50proz. Wasser-Alkohol-Gemischen nach 20 Minuten bei 160° beendet. Auch getrocknetes Kartoffelkraut wurde in gleicher Weise mit Glykol und Glyzerin behandelt. Da dieser Ausgangsstoff sich jedoch als besonders hart und spröde erweist, mußte in diesem Falle die Erhitzungszeit auf $2^1/_2$ bis 3 Stunden erhöht werden. Nach dieser Zeit war ebenfalls starke Quellung eingetreten unter genügender Lockerung des Fasergefüges, so daß leichte Zerlegung in feine Einzelfasern ermöglicht war. Weiter wurden mit reinem Glyzerin und Glykol aufgeschlossen: Birkenholzmehl, Fichtenholzmehl, Ginster, Coniferennadeln und getrocknetes Laub. Die Aufschlußtemperatur betrug in diesen Fällen 160°, der Druck $2^1/_2$ Atm., die Erhitzungsdauer 1 Stunde. Eine Zugabe von 0,2 Proz. einer technischen 90proz. Ameisensäure hat eine wesentliche Verkürzung der Aufschlußzeit zur Folge.

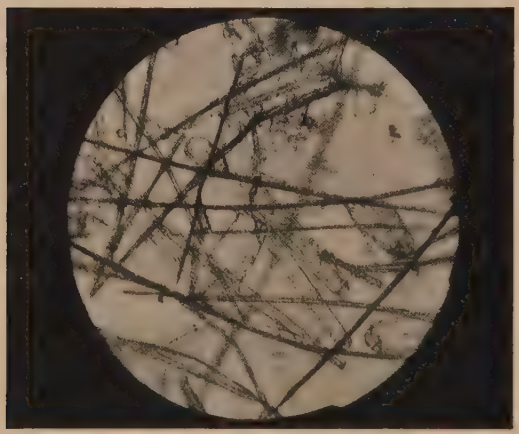


Fig. 1

In gleicher Weise wie Ameisensäure wirkt Essigsäure, dagegen traten bei Zusatz von Mineralsäure wiederum die schon weiter oben erwähnten unerwünschten Zersetzungsreaktionen auf.

Fig. 2

Über den Grad des Aufschlusses geben nochmals zusammengestellt die Tabellen I und II Auskunft.

Tabelle I.

Ausgangsmaterial	Färbung der Faser mit Phlorogluzinsalzsäure beim Aufschließen mit reinem Glyzerin	wasserhaltigem Glyzerin (1:1)
Hafer	keine Färbung	schwach rot gefärbt
Gerste		
Roggen		
Weizen		
Häcksel (techn.)		
Schilf		sehr schwach rot gefärbt
Kartoffelkraut		

Tabelle II.

Ausgangsmaterial	Färbung d. Faser mit Chlorzinkjod beim Aufschließen mit reinem Glyzerin	wasserhaltigem Glyzerin (1:1)
Hafer	gleichmäßig violett	violett und schwach gelb
Gerste		
Roggen		
Weizen		
Häcksel (techn.)		
Schilf		
Kartoffelkraut		

Die beigefügten Photographien Fig. 1 und 2 stellen das mikroskopische Bild der aus Stroh erhaltenen Zelluloserohfasern dar (Vergrößerung 80fach). Fig. 1 zeigt die Fasern bei Betrachtung im natürlichen Licht. Man sieht, wie die Faser-

truktur während des Aufschlusses völlig erhalten leibt. Die breiten durchscheinenden schlauchrtigen Gebilde stellen noch stark gequollene asern dar. Fig. 2 zeigt dieselbe Aufnahme bei etrachtung im polarisierten Licht.

Ausbeutebestimmungen des Aufschlusses.

7. Bei Bestimmung der Festlegung des Verhältnisses zwischen der Menge der möglichen Ausgangsfaserstoffe zur Menge des notwendigen Aufschlußmittels wurde ermittelt, daß auf 100 g Aufschlußmittel bis zu 10 g Ausgangsmaterial als Eintrag für den Aufschluß ohne Schwierigkeit zulässig ist. Sorgt man außerdem während des Aufschlusses für gute Durchmischung mittels eines Rührwerkes, so können die Einträge noch weiterhin gesteigert werden.

Nach Abtrennung des behandelten Fasermaterials von der Aufschlußlösung kann diese ohne besondere Reinigung bei den angegebenen Eintragsverhältnissen von neuem zu nachfolgenden Aufschlüssen verwandt werden. So konnten mit 100 g Glyzerin 7 Aufschlüsse mit je 3 g Strohеintrag ausgeführt werden. Nach diesen Behandlungen hatte sich das Glyzerin infolge der hohen Ligninkonzentration dunkelbraun bis schwarz gefärbt, seine Viskosität war sehr hoch. Bei Zugabe von Wasser entstand ein brauner, flockiger Ligninniederschlag.

Es entstand die Frage, wie hoch etwa die Ausbeute an dem zu erhaltenden Zellulose-Rohstoff z. B. aus Stroh sich erweist. Zu diesem Zweck wurden die betreffenden Daten an aufgeschlossenem technischem Häcksel ermittelt. Tabelle III bringt die Ergebnisse. Spalte 1 enthält die Angabe des Aufschlußmittels, Spalte 2 die Angabe in Gramm, Spalte 3 das nach dem Aufschluß und Auswaschen verbleibende Fasermaterial und Spalte 4 diese Menge in Proz. Die Tabelle besagt, daß etwa mit einer Zelluloseausbeute von ~ 50 Proz. gerechnet werden kann.

Tabelle III.

Aufschlußmittel	Einwaage g	Rückstand g	Rückstand Proz.
Glyzerin	1,0000	0,4780	47,80
	1,0036	0,4846	48,29
Glyzerin—Wasser-Gemisch (50 Proz.)	1,0011	0,4753	47,48
	1,0083	0,4791	47,55
Glykol	1,0082	0,5007	49,65
	1,0104	0,4997	49,46
Glykol—Wasser-Gemisch (50 Proz.)	1,1145	0,5361	48,10
	1,0157	0,4829	47,56

Auch der Aschegehalt sowie die in ihm einbegriffene Kieselsäuremenge des erhaltenen Zelluloserohstoffes wurden bestimmt. Zu diesem Zweck wurde Häcksel, der in reinem Glykol aufgeschlossen war, untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle IV enthalten. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Daten des unaufgeschlossenen Ausgangshäcksels mit angeführt.

Tabelle IV.

Aufschlußmittel	Einwaage g	Asche g	Asche Gew.-Proz.	Kieselsäure g	Kieselsäure Gew.-Proz.
Glykol	0,7350	0,0172	2,34	0,0140	1,904
	0,8010	0,0185	2,309	0,0139	1,735
Unaufgeschl. Häcksel	0,8576	0,0572	6,67	0,0356	4,15

Der Kieselsäuregehalt der Fasern ist somit nach dem Aufschluß um mehr als die Hälfte zurückgegangen. Im Aufschlußmittel selbst wurde der Gehalt an Kieselsäure zu 0,02 Proz. bestimmt. Dies bedeutet, daß die Kieselsäure insbesondere durch Zerreiben und Auswaschen aus der aufgeschlossenen Faser entfernt wird. Da dies bei den durchgeführten Versuchen nur von Hand und somit ungenügend geschah, ist anzunehmen, daß bei mechanischer Durchführung dieses Vorganges sich der Effekt noch weitgehend wird verbessern lassen.

Im aufgeschlossenen Stroh wurde weiterhin auch eine Gesamtpentosan-Bestimmung durchgeführt. Die Bestimmung erfolgte nach der von Tollens[16]) gegebenen Vorschrift. In einem 300 ccm fassenden Kolben wurden 2 g genau abgewogene Substanz (Häcksel, aufgeschlossen in reinem Glykol) mit 100 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,06 im Ölbad auf 160° erhitzt. Die hierbei sich entwickelnden Dämpfe wurden in einem absteigenden Liebig-Kühler kondensiert und das Destillat in einem mit Maßeinteilung versehenen Standzylinder aufgefangen. Wenn 30 ccm in den Standzylinder überdestilliert waren, wurde der Kolbeninhalt von neuem mit 30 ccm Salzsäure aufgefüllt. Der Vorgang wurde unterbrochen, als im übergehenden Destillat Furfurol nicht mehr nachzuweisen war. (Prüfung mit Filtrierpapierstreifen, die mit Anilinazetat getränkt waren.) Das erhaltene Destillat wurde in ein Becherglas gespült und mit 80 ccm Phlorogluzin-Salzsäure (in 200 ccm Salzsäure [d = 1,06] war 1 g Phlorogluzin gelöst) versetzt. Darauf wurde auf ungefähr 80° erhitzt. Hierbei schied sich ein schwar-

[16]) Tollens und Kröber, J. Landwirtsch. **1900**, 370.

zer Niederschlag ab, der über Nacht sich absetzte. Am nächsten Tage wurde der Niederschlag auf einen gewogenen Glasfrittentiegel gebracht und mit 150—200 ccm Wasser ausgewaschen. Anschließend wurde das Phlorogluzid bei 98—100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur Beseitigung von Methylfurfurol unterblieb das Auswaschen mit Alkohol, da die Genauigkeit der Bestimmung nach W. Gierisch[17]) hierunter leidet.

Aus der gefundenen Phlorogluzidmenge berechnet sich der Pentosangehalt nach folgenden Gleichungen:

$$\text{Proz. Furfurol} = \frac{(a + 0{,}001) \cdot 0{,}571}{b} \cdot 100$$

$$\text{Proz. Pentosan} = \text{Proz. Furfurol} \cdot 1{,}375.$$

a bedeutet die Phlorogluzidmenge, b die Häckseleinwaage.

Tabelle V enthält die gefundenen Werte.

Tabelle V.

Häckseleinwaage in g	Phlorogluzid in g	Furfurol Proz.	Pentosan Proz.
2,0018	0,6988	19,894	27,354
2,0153	0,6997	19,770	27,014

Auch bei anderen Aufschlußverfahren werden bekanntlich entsprechend hohe Pentosanwerte erhalten[18]).

Weitere Untersuchungen der Aufschlüsse mit Glyzerin oder den Glyzerin- und Glykol—Wasser-Gemischen wurden in dieser Richtung nicht durchgeführt.

Vorteile des Glyzerin (Glykol)—Wasser-Aufschlusses.

8. Bekanntlich ist ein Aufschlußverfahren um so vorteilhafter, je schonender es die Herauslösung der Zellulose aus ihrem Faserverband gestattet. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß dies insbesondere bei dem Aufschlußverfahren mit Glyzerin- oder Glykol—Wasser-Gemischen der Fall ist. Zum Beweis hierfür sollen noch einige Viskositätsmessungen mitgeteilt werden, die ausgeführt wurden an Lösungen verschiedener Zellulosen in Kupferoxydammoniak. Insbesondere wurden die in reinem und 50proz. Glykol erhaltenen Zelluloserohstoffe aus Stroh und Kartoffelkraut miteinander verglichen. Die Kupferoxydammoniaklösung war die gleiche, wie sie schon zu früheren Untersuchungen benutzt wurde[19]). Auch hier wurden die Messungen unter Ausschluß von Tageslicht und Sauerstoff ausgeführt, um einen oxydativen Abbau der Zellulose zu vermeiden.

In je 100 ccm Lösungsmittel wurden abgewogene Mengen Zellulose eingetragen, eine Stunde geschüttelt und vom noch ungelösten Anteil abzentrifugiert. Die Konzentration wurde bestimmt durch Eingießen der Lösung in 2 n Schwefelsäure. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat SO_4''- frei war. Die Zellulose wurde bei 103° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Aschegehalt ermittelt (CuO, das durch Auswaschen nicht entfernt werden konnte). In Tabelle VI und den Fig. 3 und 4 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle VI.

Aufschlußmittel und Rohfaserart	Einwaage g	Gelöste Menge in g pro 100 ccm	Aschegehalt g	Viskosität rel.
Häcksel in reinem Glykol	0,2987	0,1441	0,0010	1,416
	0,3993	0,1907	0,0018	1,585
	0,5000	0,2267	0,0018	1,720
	0,6001	0,2728	0,0022	1,881
Häcksel in 50 Proz. Glykol	0,3026	0,1537	0,0020	1,497
	0,4010	0,1995	0,0021	1,673
	0,4996	0,2553	0,0023	1,903
	0,5993	0,2822	0,0027	2,106
Kartoffelkraut in reinem Glykol	0,2929	0,1478	0,0008	1,391
	0,4015	0,2166	0,0016	1,566
	0,4990	0,3126	0,0030	1,896
	0,6009	0,3922	0,0036	2,149
Kartoffelkraut in 50proz. Glykol	0,2996	0,1482	0,0009	1,468
	0,4024	0,2530	0,0021	1,774
	0,4995	0,3004	0,0015	2,045
	0,6001	0,3924	0,0024	2,341

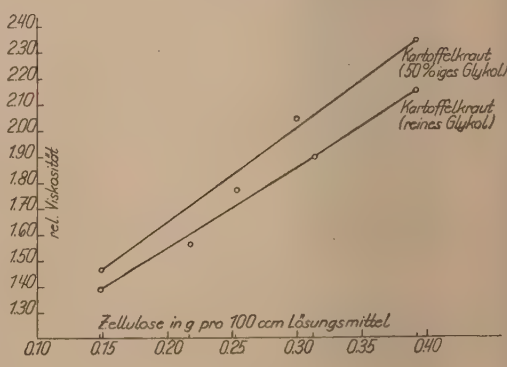


Fig. 3

[17]) W. Gierisch, Cellulosechem. **6**, 61, 81 (1925).

[18]) Siehe z. B. H. Magnus, loc. cit.; Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie **11**, 45 (1922), u. a.

[19]) Siehe H. Erbring und H. Geinitz, Kolloid-Z. **84**, 25 (1938).

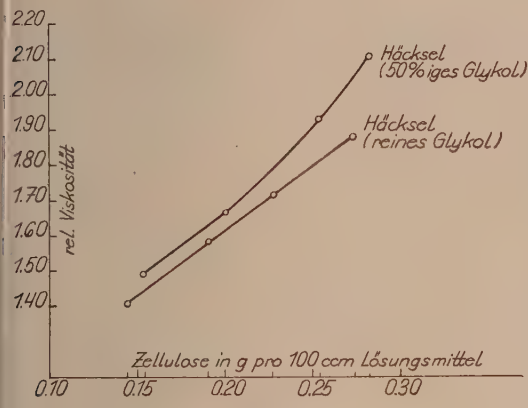


Fig. 4

Zur Ergänzung der Tabelle VI sei bemerkt, daß sich nach längerer Schüttelzeit auch der gesamte Rest der Zellulose noch auflöst bis auf eine geringe Menge anwesender Verunreinigung. Aus besonderen Gründen wurde jedoch die oben angegebene Schüttelzeit gewählt.

Fig. 3 und 4 zeigen den Viskositätsverlauf der Lösungen. In beiden Fällen liegt die Kurve des in 50proz. Glykol aufgeschlossenen Faserstoffs oberhalb der für reines Glykol. Als Grund für die höheren Viskositäten kann der höhere Polymerisationsgrad der Zellulose und damit die besonders schonende Einwirkung des wasserhaltigen Glykols auf die zu gewinnende Zellulose angesehen werden.

Der nur geringe chemische oder kolloidchemische Angriff der Zellulose nach vorliegender Gewinnungsart geht auch aus der Fig. 5 hervor. In dieser Figur sind zum Vergleich noch die Viskositätskurven für gereinigte Baumwolllinters und Papierzellulose (Schleicher & Schüll Nr. 595) in dem gleichen Lösungsmittel mit eingetragen.

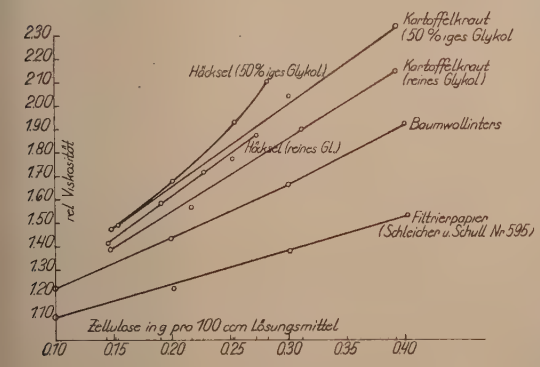


Fig. 5

Verwendungsmöglichkeit des erhaltenen Zelluloserohstoffs.

9. Bei Behandlung der aufgeschlossenen Faser mit einer schwach durch Natriumperoxyd alkalisch gemachten 3proz. Wasserstoffperoxydlösung ließ sich diese leicht bleichen. Wird der Bleichprozeß bei 50—60° durchgeführt, so erhält man nach 3 Tagen eine rein weiße und leicht gequollene Zellulosefaser.

Die Versuche zeigten, daß sich das erhaltene Zellulosematerial gut zur Herstellung von Papieren eignet. Vom Lösungsmittel befreite Strohzellulose (Hafer, Gerste, Weizen und Roggen) wurde zu einem wässerigen Faserbrei verarbeitet und Harz und Alaun in den technisch üblichen Konzentrationen zugegeben. Aus dem Papierbrei wurden Blätter gegossen, die sich durch bedeutende Zerreißfestigkeit auszeichneten.

Auf Grund orientierender Versuche ist es wahrscheinlich, daß nach weiterer Verarbeitung und Reinigung sich aus den vorliegenden Zelluloserohstoffen auch für speziell textilchemische Zwecke eine gute Edelzellulose gewinnen lassen würde.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Aufschlußverfahren beschrieben für pflanzliche Faserstoffe wie Stroh, Ginster, Schilf, Kartoffelkraut u. a. durch Behandlung mit Glyzerin oder Glykol bei höherer Temperatur und gegebenenfalls höherem Druck.

2. Zugabe geringer Mengen organischer Säuren, wie beispielsweise 0,2 Proz. Ameisen- oder Essigsäure wirkt auf den Aufschluß beschleunigend. Es genügt jedoch zum Aufschließen auch bereits die sich selbst einstellende Azidität (aus den Faserstoffen) ohne jedweden Säurezusatz.

3. Während des Aufschlusses tritt unter Herauslösung des Lignins und Auflockerung der Bindung zwischen der Zellulose und ihren inkrustierenden Begleitsubstanzen Quellung ein, so daß die aufgeschlossenen Stoffe bei geringer mechanischer Behandlung in einzelne Fasern zerfallen.

4. Glykol- oder Glyzerin—Wasser-Gemische z. B. im Verhältnis 1 : 1 erweisen sich als besonders vorteilhaft wegen des hierbei besonders schonend verlaufenden Aufschlusses.

5. Ausbeutebestimmungen des Aufschlusses sowie einige analytische Daten der erhaltenen Zelluloserohstoffe werden mitgeteilt. Die Ausbeute ist die gleiche bei Verwendung von konzentrierten oder wasserhaltigen Alkoholen, desgleichen die Aufschlußzeit.

6. Die Viskositäten der Zelluloselösungen in Kupferoxydammoniak werden ermittelt. Die Kurven der 50proz. Glykol—Wasser-Aufschlüsse liegen oberhalb der Kurven für reines Glykol.

* * *

Die Verfasser danken Herrn Prof. Wo. Ostwald für sein Interesse an vorliegender Arbeit. Die Verfasser danken weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung apparativer Hilfsmittel sowie einer finanziellen Beihilfe an den einen von ihnen.

Untersuchungen über den Mahlungsvorgang, I.

Über die Abhängigkeit zwischen dem Mahlungsgrade eines Papierstoffes und der Konzentration des Wassers an Elektrolyten.

Von K. Kanamaru. (Eingegangen am 17. März 1938.)

(Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.)

Es gibt zahlreiche, vom praktischen Standpunkt aus gemachte Untersuchungen über den Einfluß, den Elektrolyte auf den Mahlungsgrad eines Papierstoffes ausüben, deren Ergebnisse jedoch in keiner Weise übereinstimmend sind. Besonders über die optimale Wasserstoffionenkonzentration für schmierige bzw. rösche Mahlung gehen die Ansichten der bisher daran interessierten Fachleute auseinander (1). Die Ursache für diese Diskrepanz dürfte vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß alle diese Arbeiten vom praktischen Standpunkt aus, d. h. also unter durchaus verschiedenen experimentellen Bedingungen (Vorgeschichte bzw. Reinigungsgrad des Stoffes, Reinigungsgrad des Wassers, Temperatur usw.) ausgeführt worden sind. So müßte man z. B. bei Versuchen über den Einfluß der H-Ionenkonzentration nicht nur die Wasserstoffionenkonzentration allein, sondern auch die Art und Konzentration der anderen Ionen, die sich zusammen mit den Wasserstoffionen in der Lösung befinden, in Betracht ziehen.

In einer früher veröffentlichten Arbeit (2) hat der Verfasser gefunden, daß die Quellung der Zellulose in Elektrolytlösungen verschiedener Konzentrationen mit wechselnder Konzentration der Elektrolyte einen für jeden Elektrolyten typischen Verlauf der Änderung zeigt und daß diese Quellungsgrad-Konzentrationskurve und die ζ-Potential-Konzentrationskurve eine schöne Parallelität aufweisen, d. h. also, daß sich zwischen dem Quellungsgrade und dem betreffenden ζ-Wert der Zellulose eine Symbasie zeigt; der Verfasser hat dies auf den Einfluß der die Doppelschicht bildenden freien Ionen zurückgeführt, die als bestimmender Faktor sowohl für das ζ-Potential als auch — wegen ihres großen Hydratationsvermögens — für die Quellung der Zellulose anzusehen sind.

Es ist anzunehmen, daß der Mahlungsvorgang einerseits aus einer mechanischen Behandlung besteht, die die Fasern zwischen den Walzen- und Grundwerkmessern erleiden (z. B. Faserkürzung, longitudinales Zerspalten, Reiben, Quetschen usw.) und anderseits noch aus einer grundlegenden chemischen oder kolloidchemischen Veränderung, die in ihrem Wesen auf der Hydratation der Zellulose beruht (z. B. Quellung, Gelatinierung, Dispergierung usw.). Während des Mahlungsprozesses gehen aber diese zwei Vorgänge Hand in Hand vor sich, indem sie einander beschleunigen.

Bei der theoretischen Betrachtung des Mechanismus des Mahlvorganges muß man aber auf den grundlegenden Vorgang, also die Hydratation der Zellulose, Nachdruck legen, da dabei der Hydratationsprozeß der Zellulose eine ausschlaggebende Rolle spielt. In der vorliegenden Arbeit soll also über Versuche berichtet werden, deren Zweck war, die Abhängigkeit zwischen dem Mahlungsgrade und der Art bzw. Konzentration der zugesetzten Elektrolyte oder der Wasserstoffionenkonzentration zu zeigen und deren Ergebnisse unter Einbeziehung des ζ-Potentials der Zellulose in der betreffenden Lösung der Betrachtung unterzogen werden sollen.

Experimenteller Teil.

I. Versuchsbedingungen.

1. Die verwandten Elektrolytlösungen und deren Konzentration. Als Elektrolyte dienten: KCl, NaOH, HCl und $Al_2(SO_4)_3$. Aus diesen Elektrolyten wurden Lösungen der Konzentrationen 10^{-6} — 10^{-1} N hergestellt. Als Standardlösungen für die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration diente für den p_H-Bereich 3,60—4,40 das Walpole'sche Azetatpuffergemisch, für 5,29—8,35 das Sörensen'sche Puffergemisch und für 9,20—10,00 das aus KCl, H_3BO_3

nd NaOH bestehende Clark'sche Gemisch. In en so hergestellten Gemischen wurde die Wasserstoffionenkonzentration potentiometrisch bestimmt. Es wurde in der vorliegenden Arbeit die Beziehung zwischen dem anfänglichen p_H-Wert ler Lösung und dem Quellungs- bzw. Mahlungsgrade des Stoffes untersucht. Demnach wurde die Änderung des p_H-Wertes durch Zusatz des Mahlgutes oder während des Mahlvorganges nicht in Betracht gezogen. (Bezüglich dieses Problemes sind Untersuchungen im Gange, über deren Resultate in einer nachfolgenden Mitteilung berichtet werden soll.) Das gebrauchte Wasser ist destilliertes Wasser, dessen spez. Leitfähigkeit 1,2 bis $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ Mho bei 25° C betrug.

2. Reinigung des benutzten Papierstoffes. 100 g Kunstseidenzellstoff (Kupferzahl 1,42, α-Zellulose 88,3 Proz., Asche 0,52 Proz.) wurden zunächst in Stücke von ca. 3 cm zerschnitten, mit 500 ccm kochendem destilliertem Wasser wiederholt gewaschen (30 Min. lang) und in einem Vakuumtrockenschrank bei 70—80°C getrocknet.

3. Der verwandte Holländer und die Mahlungsbedingungen. Es wurde ein kleiner Laboratotiumsholländer benutzt, dessen Trog, Walze und Grundwerk aus vernickeltem Kupfer bestanden. Der Stoffeintrag betrug 50 g.

Die Mahlungsbedingungen waren:
Umdrehungen der Walzen in der Minute: 246,
Abstand zwischen dem Walzen- und Grundwerkmesser: 0,4 cm,
Stoffdichte: 1,6 Proz.,
Temperatur des Wassers: $20 \pm 0{,}2$° C.

Der Mahlungsgrad wurde in gewissen Zeitabständen bestimmt, wobei der Augenblick, wenn der Trog mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt und der Zellstoff portionsweise eingetragen worden war, so daß die obige Stoffdichte erreicht war (wozu insgesamt ungefähr 2 Min. erforderlich waren), als Ausgangspunkt angenommen wurde.

II. Verfahren zur Messung des Mahlungsgrades.

Zur Bestimmung des Mahlungsgrades diente ein geteilter, dem Klemm'schen Sedimentationsprüfer ähnlicher Glaszylinder mit einem Boden, der aus einem Metallsieb und einer an einem Scharnier schwingenden Bodenplatte bestand, und einem mit einem Hahn versehenen Deckel.

Nach gleichmäßiger Verteilung der aus dem Trog des Holländers herausgenommenen 200 ccm des Stoffbreies im Zylinder wurde die Bodenplatte bei Senkrechtstellung des Zylinders und bei geöffnetem Hahn des Deckels geöffnet, so daß das Wasser durch das Sieb ausfließen konnte.

Zur Beurteilung des Mahlungsgrades wurde dann die Zeit gemessen, die für das Ausfließen von 50 ccm Wasser notwendig war.

Während der Mahlungsgradmessung wurde der Holländer außer Betrieb gesetzt. Nach der Messung wurde der für diese gebrauchte Stoff zusammen mit dem ausgeflossenen Wasser wieder auf den Holländer zurückgebracht und derselbe wieder in Betrieb gesetzt. Die Mahlungsgradmessungen wurden bei 20 ± 1° C ausgeführt. Unter gleichen Bedingungen wurde die Mahlung wenigstens 3mal wiederholt und an einer Probe wenigstens 7—8malige Messungen ausgeführt. Indem aus den so erhaltenen Resultaten der Durchschnitt genommen wurde, wurde ein möglichst genaues Ergebnis angestrebt.

III. Die Bestimmung des ζ-Potentials.

Zur Beurteilung der Ergebnisse des Mahlungsgrades wurden die an dem gleichen Zellstoff früher erhaltenen Resultate (3) für das ζ-Potential, welches unter entsprechenden Bedingungen nach der Strömungspotentialmethode bestimmt wurde, benutzt.

IV. Mahlungsversuche an einem elektrisch teilweise entladenen Stoff.

Unter der Annahme, daß die freie elektrische Ladung eines Stoffes für seinen Hydratationsgrad eine ausschlaggebende Rolle spielt, wurden Mahlungsversuche an einem durch Adsorption des elektropositiven $Al(OH)_3$ teilweise entladenem Stoff angestellt. In $AlCl_3$- und $Al_2(SO_4)_3$-Lösungen verschiedener Konzentrationen wurden jeweils 20 g Zellstoff eingetaucht. Den Lösungen wurde dann soviel NaOH zugesetzt, daß jede der Lösungen bis zu einem p_H von 6,5 neutralisiert wurde. Die so behandelten Proben wurden dann mit Wasser gewaschen. Es wurden in dieser Art drei Präparate je mit dem ζ-Potential, — 3,57, — 1,06 und + 0,65 MV., erhalten. An der so erhaltenen Probe wurden die Mahlungsversuche bei 20° C unter Zusatz von destilliertem Wasser ausgeführt.

Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse für die Mahlung von Zellstoff in Elektrolytlösungen verschiedener Konzentrationen sind in Tabelle I zusammengestellt. Um die Beziehungen zwischen dem Mahlungsgrade und der Mahlungszeit oder der Elektrolytkonzentration klar zu zeigen, sind die Ergebnisse in Fig. 1—8 graphisch dargestellt.

Tabelle I. Der Mahlungsgrad von Zellstoff in Elektrolytlösungen verschiedener Konzentrationen bei verschiedenen Mahlungszeiten.

Konzentration / Zeit in Stdn.	0	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
			KCl			
0,5	16,4	17,5	16,7	14,8	14,4	14,0
1,0	18,8	19,9	19,2	15,8	15,3	15,4
2,0	21,7	23,4	21,2	20,0	18,8	18,4
3,0	25,5	27,2	24,8	23,0	22,6	21,4
4,0	32,0	35,0	32,6	30,0	28,5	26,5
5,0	32,0	35,0	32,6	30,0	28,5	26,5
6,0	35,1	37,9	36,6	33,9	31,2	27,9
8,0	40,8	44,4	44,0	44,0	38,2	32,5
10,0	46,0	51,5	49,8	46,5	41,4	36,6
13,0	52,5	—	55,0	—	50,0	41,6
			HCl			
0,5	16,4	16,5	14,4	14,2	14,0	—
1,0	18,8	18,9	18,1	18,0	18,0	—
2,0	21,7	22,3	22,0	21,4	21,0	—
3,0	25,5	26,9	27,0	26,0	25,0	—
4,0	28,4	29,5	30,2	28,5	28,0	—
5,0	32,0	33,6	33,8	32,0	31,2	—
6,0	35,1	36,5	38,0	35,8	34,7	—
8,0	40,8	41,1	41,1	43,7	40,8	—
10,0	46,0	46,8	50,8	48,5	46,5	—
13,0	52,5	—	—	—	—	—
			NaOH			
0,5	16,4	16,8	17,2	16,5	15,6	18,2
1,0	18,8	19,7	19,7	19,3	18,8	21,7
2,0	21,7	23,6	23,6	22,9	22,3	25,5
3,0	25,5	27,3	26,9	26,7	25,6	30,1
4,0	28,4	31,2	30,0	29,3	27,8	34,8
5,0	32,0	35,3	33,7	32,6	31,9	40,6
6,0	35,1	39,3	37,4	36,4	33,9	44,0
8,0	46,0	52,4	50,0	47,6	44,0	55,2
10,0	46,0	52,4	50,0	47,6	44,0	55,2
13,0	52,5	—	—	—	—	—
			$Al_2(SO_4)_3$			
0,5	16,4	16,1	15,0	13,9	14,0	—
1,0	18,8	17,7	16,6	15,9	15,3	—
2,0	21,7	21,3	19,1	19,0	18,5	—
3,0	25,5	24,2	22,9	22,1	21,5	—
4,0	28,4	27,0	25,8	25,1	23,8	—
5,0	32,0	29,6	28,8	26,9	26,0	—
6,0	35,1	32,8	31,7	29,3	28,0	—
8,0	40,8	36,8	35,8	34,5	32,6	—
10,0	46,0	—	—	—	—	—

In Fig. 9 ist die Beziehung zwischen dem Mahlungsgrade und der Elektrolytkonzentration nach einstündiger Mahlung des Stoffes für verschiedene Elektrolyte dargestellt. Die Ergebnisse des Mahlungsgrades des Stoffes bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen nach verschiedenen Mahlungszeiten sind in Tabelle II zusammengestellt und graphisch in Fig. 1—11 wiedergegeben.

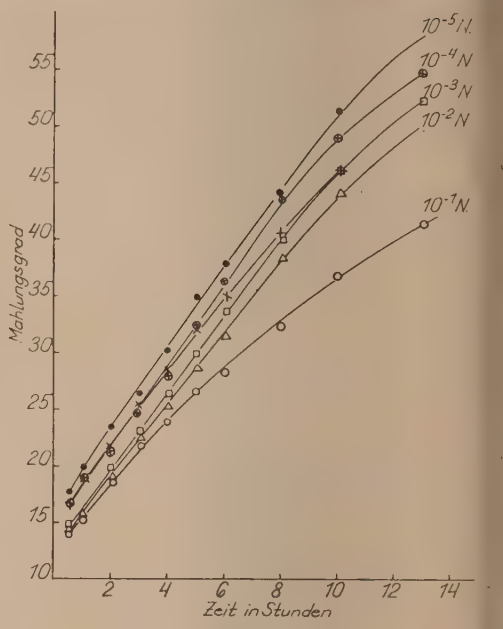


Fig. 1. Elektrolyt: KCl.

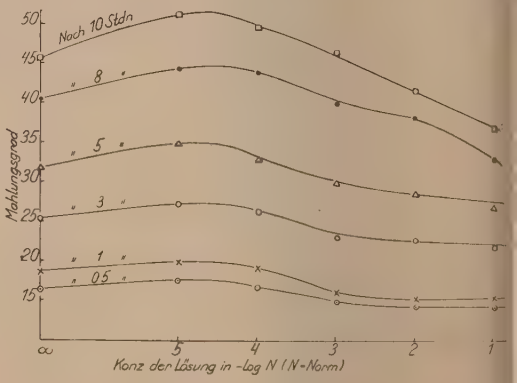


Fig. 2. Elektrolyt: KCl.

In Tabelle III und in Fig. 12 sind die Ergebnisse für das ζ-Potential des Stoffes in Elektrolytlösungen verschiedener Konzentration zusammengestellt. In Fig. 13 sind zum Vergleich die ζ-Potential-Konzentrationskurven der Standardzellulose in verschiedenen Elektrolytlösungen eingezeichnet. Tabelle IV gibt die Ergebnisse für Mahlung der durch Adsorption von $Al(OH)_3$ teilweise elektrisch entladenen Stoffe wieder und Fig. 14 stellt diese Ergebnisse zusammen mit denen für den nicht behandelten Stoff graphisch dar.

Fig. 3. Elektrolyt: HCl.

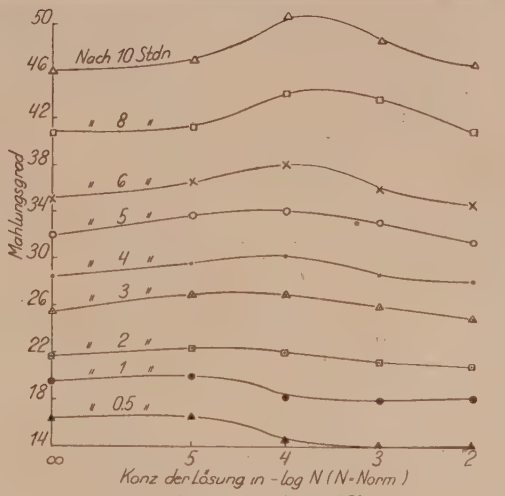


Fig. 4. Elektrolyt: HCl.

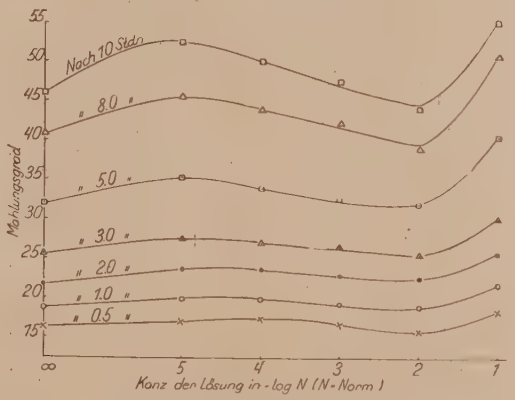


Fig. 6. Elektrolyt: NaOH.

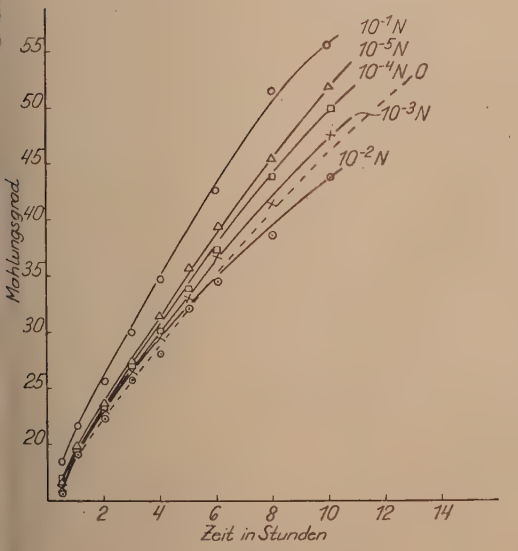


Fig. 5. Elektrolyt: NaOH.

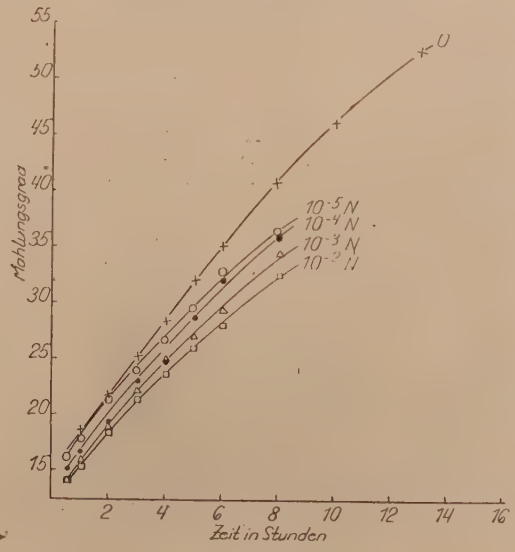


Fig. 7. Elektrolyt: $Al_2(SO_4)_3$. →

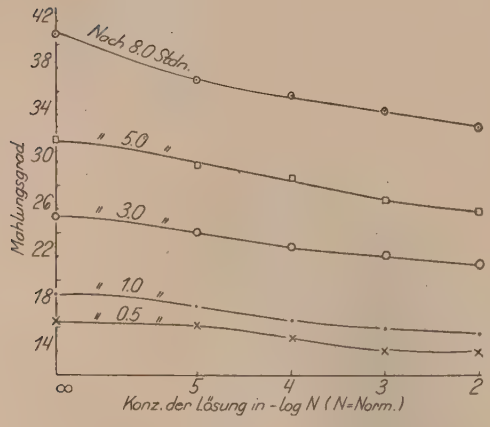


Fig. 8. Elektrolyt: $Al_2(SO_4)_3$.

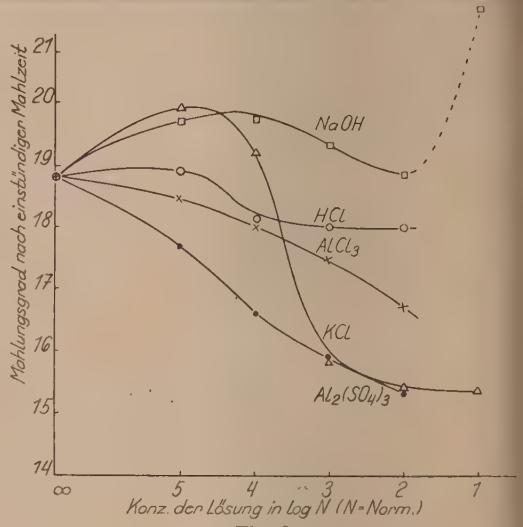


Fig. 9

Tabelle II. Der Mahlungsgrad eines Stoffes bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen nach verschiedenen Mahlungszeiten.

Zeit in Stunden	H_2O	p_H 3,60	4,40	5,29	6,24	7,38	8,04	8,35	9,20	10,00
0,5	16,4	10,0	11,6	13,7	14,0	13,7	14,1	14,2	14,6	14,6
1,0	18,8	11,7	14,0	15,8	16,0	15,8	15,6	16,0	16,2	16,2
2,0	21,7	13,6	15,7	19,7	19,4	17,7	17,7	19,4	19,5	18,7
3,0	25,5	16,0	17,3	21,6	21,8	18,6	19,6	21,5	22,7	20,9
4,0	28,4	18,0	20,3	24,3	25,4	20,3	22,2	25,2	24,8	22,4
5,0	32,0	18,8	20,9	26,8	27,5	22,2	24,6	26,7	26,3	23,6
6,0	35,1	20,4	23,1	28,8	30,0	23,4	26,0	30,1	27,9	24,6
8,0	40,8	20,4	25,4	34,0	34,8	25,7	29,9	35,7	34,9	27,5
10,0	46,0	20,6	28,0	35,8	40,2	28,8	35,4	42,7	38,3	32,2
13,0	52,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle III.
Das ζ-Potential des Stoffes in Elektrolytlösungen verschiedener Konzentration.

Elektrolyt	Konzentration in (N.)	0	10^{-6}	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$4 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
KCl	$\frac{H}{P}$	2,86	3,17	2,67	2,25	1,48	0,44	0,21
	$\varkappa_s \cdot 10^6$	23,75	27,20	36,96	46,52	64,08	155,87	268,62
	ζ	7,20	8,79	10,48	11,11	10,03	7,28	6,02
NaOH	$\frac{H}{P}$	2,86	3,32	3,65	2,84	2,06	0,67	0,32
	$\varkappa_s \cdot 10^6$	23,75	23,24	25,17	35,10	50,49	140,39	268,82
	ζ	7,20	8,18	9,74	10,55	11,03	9,98	9,25
HCl	$\frac{H}{P}$	2,86	2,92	2,77	1,70	1,10	—	0,09
	$\varkappa_s \cdot 10^6$	23,75	24,43	27,18	43,16	62,19	—	400,61
	ζ	7,20	7,55	7,98	7,77	7,26	—	3,83
$Al_2(SO_4)_3$	$\frac{H}{P}$	2,86	2,08	0,75	—	0,145	—	0,002
	$\varkappa_s \cdot 10^6$	23,75	26,97	31,33	—	43,03	—	387,98
	ζ	7,20	5,95	2,50	—	0,662	—	0,083

$\frac{H}{P}$ = in MV/cm Hg; $\varkappa_s$ = in rez. Ohm; ζ = in MV.

Tabelle IV. Der Mahlungsgrad der durch Adsorption von $Al(OH)_3$ teilweise elektrisch entladenen Stoffe.

Zeit in Stdn. / Präparat	ζ-Potential (MV)	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8
a	— 7,20	16,4	18,8	21,7	25,5	28,4	32,0	35,1	—	40,8
b	— 3,57	13,8	15,9	17,8	19,9	23,4	27,5	29,5	—	32,6
c	— 1,06	12,4	13,1	15,8	17,4	20,9	27,3	32,8	34,2	35,5
d	+ 0,65	11,1	11,3	12,0	13,5	15,2	20,9	27,0	29,5	31,0

a = nicht behandelter Zellstoff
b = durch $AlCl_3$ und NaOH entladener Zellstoff
c = durch $Al_2(SO_4)_3$ und NaOH entladener Zellstoff
d = durch $Al_2(SO_4)_3$ und NaOH entladener Zellstoff

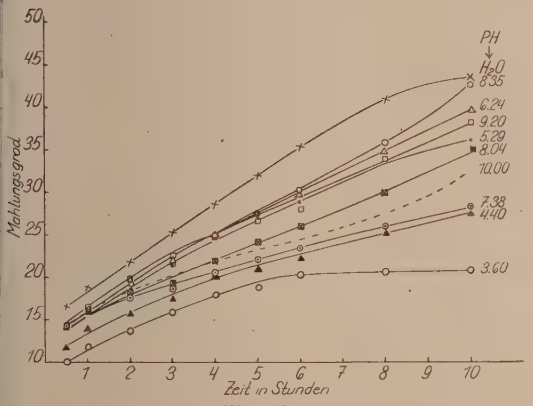


Fig. 10

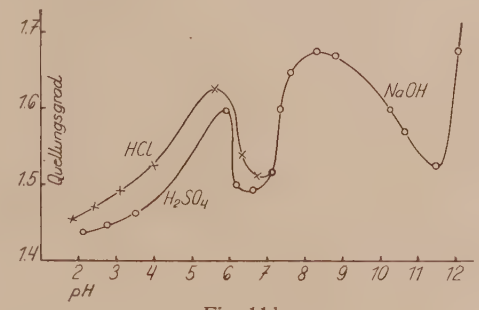


Fig. 11 b.

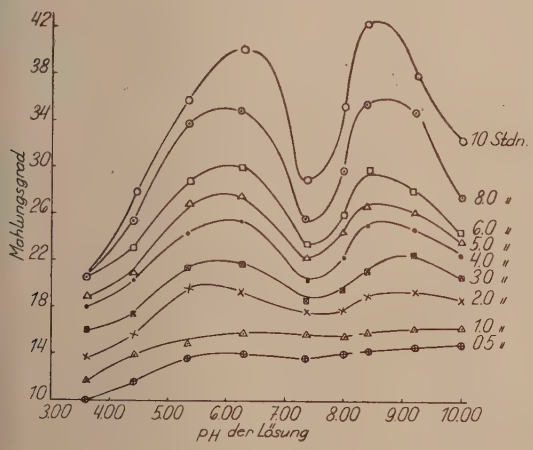


Fig. 11a.

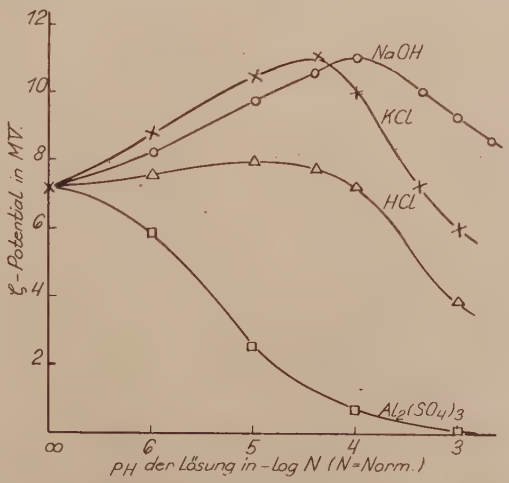


Fig. 12

Diskussion der Ergebnisse.

I. Die Beziehungen zwischen dem Hydratationsgrade der Zellulose und der Elektrolytkonzentration in der zur Mahlung verwandten Lösung.

Schon früher hat der eine der Verfasser gefunden (2), daß die Quellung der Zellulose in Elektrolytlösungen verschiedener Konzentration einen für jeden Elektrolyten typischen Verlauf in der Änderung des Quellungsgrades je nach der wechselnden Konzentration der Elektrolyte zeigt und daß diese Quellungsgrad-Konzentrationskurve und die ζ-Potentialkonzentrationskurve eine schöne Parallelität aufweisen. So wird in

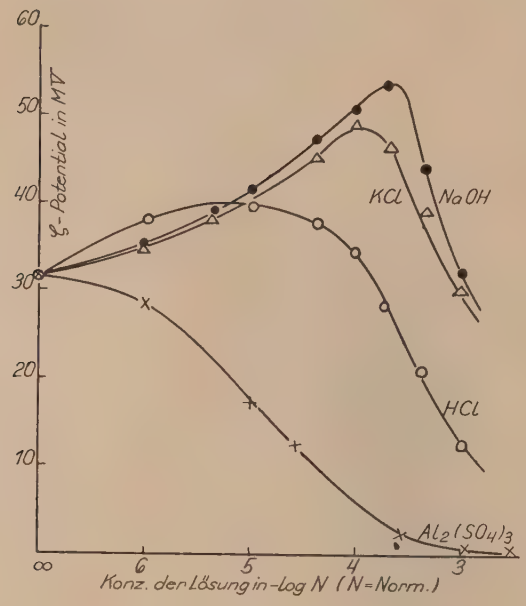


Fig. 13

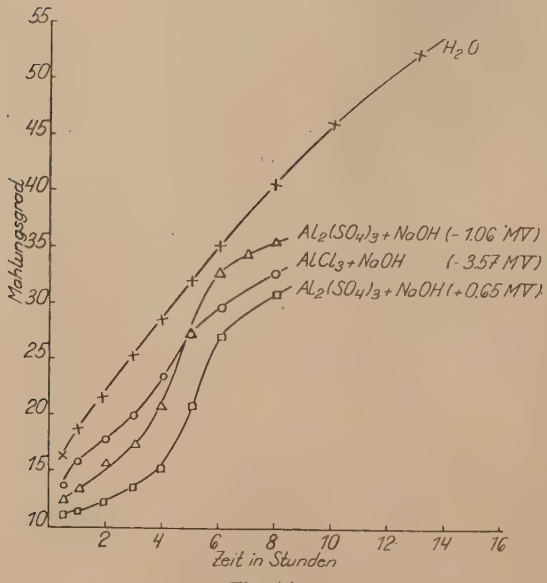


Fig. 14

Lösungen der Elektrolyte ein- oder zweiwertiger Kationen bei ziemlich kleinen Konzentrationen (10^{-5}—10^{-3} N.) ein Maximum des ζ-Potentials bzw. des Quellungsgrades erreicht, während in Lösungen von Elektrolyten mehrwertiger Kationen (z. B. Al^{+++} oder Th^{++++}) sowohl beim ζ-Potential wie auch beim Quellungsgrade kein Maximum auftritt, diese beiden Eigenschaften vielmehr mit zunehmender Konzentration der Elektrolyte absinken.

Da der Quellungsgrad ein Maß für den Hydratationsgrad ist, geht daraus hervor, daß nicht nur bei den Kolloidelektrolyten (wie z. B. Eiweißstoff, Seife usw.), sondern auch bei den nicht dissoziierbaren homöopolaren Kolloiden wie Zellulose der Hydratationsgrad immer dem ζ-Potential symbat ist.

Da man als sehr wahrscheinlich anzusehen hat, daß auch bei dem Mahlungsvorgang des Papierstoffes der Hydratationsgrad der Zellulose der bestimmende Faktor für den Mahlungsgrad des Stoffes und daß das ζ-Potential ein Maß für die Hydratationsfähigkeit ist, so kann man eine Symbasie zwischen dem Mahlungsgrade und dem ζ-Potential des Stoffes bei wechselnder Elektrolytkonzentration der Lösung erwarten. Wie aus Fig. 9 und Fig. 12 ersichtlich ist, stimmen in der Tat die Mahlungsgrad-Konzentrationskurven mit der ζ-Potentialkonzentrationskurve sehr gut überein, und zwar nicht nur in der Lage des Maximums, sondern auch in der ganzen Kurvengestalt.

Es sei nun gestattet, auf die theoretische Betrachtung der Beziehungen zwischen Hydratation und Ionenadsorption bei Zellulose einzugehen.

In reinem Wasser ist die Hydratation der Zellulose rationellerweise so aufzufassen, daß sie primär auf der elektrischen Anziehung von Wasserdipolen durch die polaren Hydroxylgruppen der Zellulose beruht (4).

Im Fall von Elektrolytlösungen ist aber zu vermuten, daß die auf der Mizellaroberfläche adsorbierten Elektrolyte bzw. deren Ionen auf den Hydratationsgrad einen großen Einfluß ausüben werden.

Der Quellungs- bzw. Hydratationsvorgang der Zellulose in Elektrolytlösungen muß mit Rücksicht auf die Tatsache betrachtet werden, daß man bei diesem Vorgang mit zwei Fällen zu rechnen hat, nämlich mit dem in konzentrierter und dem in verdünnter Lösung. In beiden Fällen gibt es einen Konzentrationsbereich für das Hydratationsoptimum. Bei der Quellung bzw. Hydratation der Zellulose in konzentrierter Elektrolytlösung bildet sich zwischen Zellulose und den Elektrolyten entweder eine neue Verbindung, so daß ein irreversibler, intramizellarer Quellungseffekt auftritt (z. B. bei der Bildung der Knechtschen Verbindung oder der merzerisierten Zellulose) oder auch keine stöchiometrische Verbindung (wie z. B. bei der Quellung der Zellulose in konzentrierter Lösung neutraler Salze), wobei zwar die Elektrolyte in die Mizelle hineintreten,

über nicht stöchiometrisch aufgenommen werden (5).

Jedenfalls ist anzunehmen, daß in konzentrierter Lösung die Mizellaroberfläche bzw. die Hauptvalenzkette der Zellulose wegen der gebildeten ionogenen Verbindung oder der intramizellär adsorbierten Elektrolyte durch eine dichte Ionenwolke verhüllt wird, so daß der Hydratations- bzw. Quellungsgrad der Zellulose stark vergrößert wird, da von vielen möglichen Hydratationszentren die Ionen den größten Hydratationsgrad aufweisen.

Der Hydratations- bzw. Quellungseffekt der Zellulose wird dabei in derjenigen Konzentration der Elektrolytlösung am stärksten sein, die sowohl für die Bildung wie auch für die elektrische Dissoziation einer solchen Verbindung am günstigsten ist.

Der Hydratationsvorgang der hydrophilen Kolloide in verdünnter Elektrolytlösung hat im allgemeinen eine große Bedeutung für biologische Prozesse.

Auch die Wasserstoffionenkonzentration, die für alle biologischen Phänomene sehr wichtig ist, kommt gerade in einer solchen sehr verdünnten Elektrolytkonzentration in Frage.

Unter diesen Umständen werden im Gegensatz zum obigen Falle der Quellung Elektrolyte bzw. Ionen auf der Mizellaroberfläche adsorbiert und nicht intramizellar aufgenommen. Also ist die Quellung in diesem Falle intermizellar und nicht intramizellar. Bei den oberflächlich dissoziierbaren Kolloidelektrolyten (z. B. Seife, Eiweißstoff usw.) wird deren Dissoziierbarkeit, d. h. also freie Ladung unmittelbar durch die Art und Konzentration der Elektrolyte in der Lösung beeinflußt, so daß ihre Hydratationsfähigkeit ihrer freien Ladung entsprechend verändert wird. Von vielen verschiedenen Ionen spielen wohl die Effekte der H^+- bzw. OH^--Ionen für die Ladung bzw. den Hydratationsgrad eines solchen Kolloidelektrolyten die ausschlaggebendste Rolle. Bezüglich des Einflusses der Elektrolytkonzentration auf die Ladung bzw. den Hydratationsgrad eines nicht dissoziierbaren homöopolaren Kolloides (z. B. der Zellulose in verdünnter Lösung von Elektrolyten) gibt es heute noch keine bestimmte Theorie. Diese Phänomene sind sehr wahrscheinlich so aufzufassen, daß bei den nicht dissoziierbaren Kolloiden (z. B. Zellulose in wässerigen Lösungen) die Entstehung der elektrischen Ladung (des ζ-Potentials) an der Grenzfläche der Kolloide gegenüber wässeriger Lösung ihren Ursprung in der auf der Grenzfläche gebildeten Ionen- bzw. Dipoldoppelschicht hat, indem die Ionen bzw. Wasserdipole der Lösung durch das elektrische Feld der Oberfläche der Kolloide elektrostatisch angezogen werden, so daß die beiden Ionenarten selektiv bzw. polar adsorbiert werden und die Wasserdipole sich darauf orientiert lagern.

Während für die elektrische Ladung einer festen Phase in organischen Flüssigkeiten, in der freie Ionen keine wesentliche Rolle spielen, die Dipoldoppelschicht der entscheidende Faktor sein muß, hat man, falls die flüssige Phase eine wässerige Elektrolytlösung ist, außer der Doppelschicht der Wasserdipole, auf der primär die Hydratation der Zellulose beruht, auch die Entstehung der Ionendoppelschicht in Betracht zu ziehen.

So ist zu vermuten, daß die Struktur der Doppelschicht an der Grenzfläche der Zellulose in wässerigen Elektrolytlösungen sehr kompliziert ist.

Für die Tatsache, daß sich sowohl die elektrische Ladung (das ζ-Potential) wie auch die dadurch bestimmten Eigenschaften der Zellulose in wässerigen Lösungen (z. B. der Quellungs- bzw. Mahlungsgrad), wie aus Fig. 9, 12 und 13 ersichtlich ist, je nach Art und Konzentration der Elektrolyte der Lösung stark verändern, dürfte wahrscheinlich die Ursache in der Rolle, die die Ionendoppelschicht spielt, zu suchen sein.

Der Verlauf der ζ-Potentialkonzentrationskurve bei einer elektronegativen Grenzfläche wie der Zellulose gegenüber wässeriger Lösung kann auf folgende Weise erklärt werden.

Mit zunehmender Elektrolytkonzentration wird die Dichte sowohl der Anionen in der unbeweglichen negativen Schicht, wie auch der Kationen in der diffusen beweglichen Schicht vergrößert und das Gefälle der Ionendichte in der diffusen Schicht allmählich nach der Grenzfläche gedrückt, so daß die Entfernung der beweglichen Schicht von der unbeweglichen, also die Dicke der Doppelschicht, verringert wird. Diese Zunahme der Ionendichte und Abnahme der Dicke der Doppelschicht treten in ihrer Wirkung auf das ζ-Potential miteinander in Wettbewerb, so daß sich ein Maximum des ζ-Potentials bei einer gewissen Konzentration der Lösung zeigt. Nehmen die auf der Oberfläche adsorbierten Ionen zu, die im Vergleich mit den nicht dissoziierten Molekeln als viel stärkere Hydratationszentren wirken dürften, wird das Hydratationswasser der Ionen die Mizellaroberfläche um so dicker umhüllen und der Hydratationsgrad um so mehr zunehmen. Wenn aber mit zunehmender Elektrolytkonzentration die diffuse Schicht zusammengedrückt und die Dicke der Doppelschicht, also auch der Abstand zwischen den beiden Ionenarten vermin-

dert wird, so werden um so mehr Anionen und Kationen aufeinander einwirken, so daß die eigene Aktivität der Hydratationszentren der Ionen wegen der Hinderung in der Ionenatmosphäre geschwächt wird. In dieser Weise fängt nun die Hydratationsfähigkeit der Mizelle an, mit zunehmender Elektrolytkonzentration abzusinken. Das dürfte wahrscheinlich der Grund für den dem Verlauf der ζ-Potentialkonzentrationskurve parallelen Gang der Hydratationsgrad-Konzentrationskurve sein.

So ist auch bei den nicht dissoziierbaren homöopolaren Kolloiden wie Zellulose genau wie bei den dissoziierbaren Kolloidelektrolyten die mittels des ζ-Potentials ausgedrückte freie Ladung dem Hydratationsgrade symbat.

Aus diesen Überlegungen heraus kann man nun den Grund für die Tatsache gut erklären, daß der Mahlungsgrad des Stoffes in Elektrolytlösungen bei Beginn der Mahlungsperiode mit zunehmender Elektrolytkonzentration einen typischen Kurvenverlauf zeigt, der dem der ζ-Potentialkonzentrationskurve ganz ähnlich ist.

Im Verlauf der Mahlungszeit verändert sich allmählich die Kurvengestalt; so z. B. verschob sich bei den Mahlungen in HCl-Lösungen das Maximum des Mahlungsgrades nach der Seite höherer Konzentration (siehe Fig. 4) und in NaOH-Lösungen nach der Seite niedrigerer Konzentration (siehe Fig. 6). Auch der wieder einsetzende starke Anstieg der Mahlungsgradkurve in stärker alkalischen Lösungen wird, wie aus Fig. 6 ersichtlich ist, im Laufe der Mahlungszeit stärker.

Die Ursache dafür, daß im Verlauf der Mahlungszeit die Kurvengestalt sich ändert, dürfte wahrscheinlich darauf zurückzuführen sein, daß außer dem Hydratationsgrad irgendwelche andere den Mahlungsgrad bestimmende Faktoren mit der Zeit vorherrschend werden. So wird z. B. bei den Mahlungen in HCl-Lösungen der hydrolytische Abbau der Zellulosehauptvalenzketten bei fortschreitender Mahlungszeit immer stärker und verursacht Hand in Hand mit dem mechanischen Vorgang die Faserzerkleinerung. Durch diesen Faserzerkleinerungseffekt wird, indem er sich mit dem primär den Mahlungsgrad bestimmenden Hydratationseffekt überlagert, der Mahlungsgrad noch weiter vergrößert, so daß das Maximum des Mahlungsgrades nach der Seite höherer Konzentration hin verschoben wird. Bei der Mahlung des Stoffes in NaOH-Lösungen muß für hohe Konzentrationen der oxydative Abbau des Papierstoffes in Betracht gezogen werden, da Zellulosefasern, wie bekannt, oxydativ abgebaut werden, wenn sie im alkalischen Medium in Berührung mit Luft mechanisch behandelt werden.

Außerdem muß auch der Umstand berücksichtigt werden, daß Zellulose bereits in verdünnten Alkalilösungen ($p_H = 12$), deren Konzentration in der Nähe von 10^{-1} N liegt, einen Merzerisierungseffekt zeigt, wie der Autor früher gefunden hat (6).

Durch solche Sekundäreinflüsse infolge chemischer Veränderung von Zellulose, die vom primären Einfluß der Ionenadsorption zu unterscheiden sind, wird vermutlich in stärker alkalischen Konzentrationen eine Zunahme des Mahlungsgrades verursacht.

Als weitere Gründe für die zunehmende Abweichung der Mahlungsgrad-Konzentrationskurve von der normalen Kurve im Verlauf der Mahlungszeit müssen auch die folgenden Umstände in Betracht gezogen werden:

1. Zellstoff enthält gewöhnlich geringe Mengen basischer Verunreinigungen (z. B. CaO, MgO, K_2O usw.), deren Kationen, wenn der Stoff in Säurelösungen eingetaucht wird, gegen H^+ ausgetauscht werden.

2. Unter Umständen enthält Zellulose je nach ihrer Vorgeschichte bzw. ihrem Reinigungsverfahren Säureverunreinigungsn (z. B. H_2SO_4, SiO_2 usw.), die beim Einbringen des Stoffes in alkalische Lösungen herausgelöst werden. Die auf diese Weise bewirkte p_H-Änderung wird im Verlauf der Mahlung stärker, da der obengenannte Ionenaustausch bzw. das Herauslösen der Verunreinigungen mit zunehmender Faserzerkleinerung erleichtert wird. Die durch die obengenannten Umstände verursachte Änderung der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung wird nun eine Verschiebung des Maximums entweder nach der Seite höherer oder niedrigerer Konzentration bewirken, da das Maximum des ζ-Potentials in der ζ-Potentialkonzentrationskurve im allgemeinen bei Säuren auf der niedrigsten, bei Salzen auf der mittleren und bei Alkalien im Gebiete der höchsten Konzentration liegt (7).

3. Bei Mahlungen eines Stoffes in NaOH-Lösungen tritt im Verlauf der Mahlung auch die Neutralisation des Alkalihydroxyds durch Luftkohlensäure ein, so daß sich in den Lösungen Alkalikarbonat bildet und Alkalihydroxyd teilweise verloren geht. Da das Maximum der ζ-Potential-Konzentrationskurve beim Na_2CO_3 vermutlich bei niedrigerer Konzentration wie bei NaOH liegt, bewirkt diese Neutralisierung eine Verschiebung des Quellungsmaximums, folglich auch des Maximums des Mahlungsgrades nach der Seite höherer Konzentration hin.

Der Grund dafür, daß sich das Maximum des Mahlungsgrades mit der Konzentration der NaOH-Lösung nach der Seite höherer Konzentration hin verschiebt, dürfte entweder einem der obengenannten Umstände oder dem Gesamteffekt solcher verschiedener Ursachen zuzuschreiben sein.

II. Die Beziehung zwischen dem Mahlungsgrade des Stoffes und der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung.

Vom Verfasser wurde bereits früher (2) der Quellungsgrad der Zellulose bei variierendem p_H-Wert in der Weise gemessen, daß dem Wasser, in dem Zellulose eingetaucht wird, Säure (HCl) bzw. Alkali (NaOH) in verschiedenen Mengen zugesetzt wird, und eine sehr typische Quellungsgrad-Konzentrationskurve erhalten, die bei einer bestimmten Konzentration der Säure bzw. des Alkalis ein Maximum aufweist. Dabei hat er weiterhin nachgewiesen, daß diese Quellungsgrad-Konzentrationskurve vollständig parallel zu der ζ-Potential-Konzentrationskurve läuft. Diese Kurve ist in Fig. 11b dargestellt. Es ist nun von großem Interesse, daß die Gestalt dieser Kurve der der Mahlungsgrad-Wasserstoffionenkonzentrationskurve (Fig. 11a) ganz ähnlich ist. Der typische Verlauf der ζ-Potential-Konzentrationskurve in Fig. 11b beruht, wie oben erwähnt, vermutlich darauf, daß H^+-Ionen der Säure bzw. OH^--Ionen des Alkalis zusammen mit den entsprechenden Ionen Cl^- bzw. Na^+ mit steigender Konzentration der Lösung in zunehmendem Maße auf der Doppelschicht adsorbiert werden, so daß eine Änderung des ζ-Potentials und folglich auch des Hydratationsgrades verursacht wird.

Wenn man aber zum Zweck der Erteilung verschiedener p_H-Werte statt bloß Säure bzw. Alkali zu benutzen, Puffergemische verwendet, so sind vermutlich außer H^+- bzw. OH^--Ionen nicht nur die den H^+- bzw. OH^--Ionen entgegengesetzten Ionen einer Art, sondern auch gleichnamige Ionen vieler Arten an der Bildung der Doppelschicht, mithin also der Adsorptionsschicht beteiligt, so daß eine sehr komplizierte Struktur der Ionendoppelschicht zu erwarten ist.

Es ist jedoch, trotzdem als Standardlösungen für die verschiedenen p_H-Bereiche drei Arten Puffergemische (CH_3COONa—CH_3COOH - Gemische, KH_2PO_4—Na_2HPO_4 - Gemische und H_3BO_3—KCl—NaOH-Gemische) benutzt wurden, die p_H-Quellungs- bzw. Mahlungsgradskurve (Fig. 11a) sehr glatt und überdies ihre Gestalt der der betreffenden Kurve für die Lösung, deren p_H-Werte bloß mit einer Säure bzw. einem Alkali reguliert worden ist, sehr ähnlich.

Dieser Befund spricht wahrscheinlich dafür, daß H^+ -bzw. OH^--Ionen im Vergleich mit anderen Ionen für die Adsorbierbarkeit oder Hydratationsfähigkeit die ausschlaggebendste Rolle spielen und weiterhin, daß der Mahlungsgrad des Stoffes primär durch die Hydratation der Zellulose bestimmt wird. Daß H^+- bzw. OH^--Ionen für viele kolloidchemische Vorgänge (z. B. Adsorption, Solvatation, Koagulation, Dispergierung usw.) eine ausschlaggebende Rolle spielen, ist lange bekannt.

Daß aber H^+- bzw. OH^--Ionenkonzentration nicht der einzige die Hydratation der Zellulose bestimmende Faktor ist, geht aus den folgenden Tatsachen hervor:

1. Der Mahlungsvorgang des Stoffes in Wasser, dessen p_H 5,7 beträgt, liegt im Vergleich mit dem im Puffergemisch, dessen p_H mit dem des Wassers beinahe gleich ist, viel niedriger.

2. Der Mahlungsgrad des Stoffes in Puffergemischen der sauren bzw. alkalischen Seite des p_H-Bereiches liegt im Vergleich mit dem in HCl bzw. NaOH bei entsprechenden Wasserstoffionenkonzentrationen viel niedriger.

Daraus geht hervor, daß der Hydratations- bzw. Adsorptionseffekt anderer in großen Mengen vorhandener gleichnamiger Ionen aller Art auch in Betracht gezogen werden muß.

Das Minimum des Quellungs- bzw. Mahlungsgrades in Fig. 11a bzw. 11b ist ein sehr interessanter Punkt. Dieses Minimum fällt ziemlich genau mit dem der freien Ladung, also des ζ-Potentials, zusammen.

Wenn sich die Reaktion der Lösung von diesem Minimumpunkte aus nach der sauren bzw. alkalischen Seite verschiebt, so steigt dementsprechend sowohl der Quellungs- bzw. Mahlungsgrad wie auch das ζ-Potential.

In dieser Beziehung entspricht dieser Punkt dem Anschein nach ganz dem isoelektrischen Punkt der Proteine. Zellulose befindet sich aber im Gegensatz z. B. zu den Proteinen bei diesem Punkte durchaus nicht im Zustande der Umladung, sondern behält stets einen negativen Ladungswert bei. Also ist dieser Punkt gar nicht der wahre isoelektrische Punkt. Dieser Punkt ist aber von dem vom Verfasser früher (2) mit dem Begriff „scheinbarer isoelektrischer Punkt" oder „Punkt der Hylotropadsorption" bezeichneten zu unterscheiden, der dem p_H-Wert entspricht, bei dem die Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration vor und nach dem Eintragen der Zellulose praktisch gleich Null ist.

Also könnte man diesen Punkt auch den „zweiten scheinbaren isoelektrischen Punkt" nennen.

III. Der Mahlungsvorgang der teilweise elektrisch entladenen Stoffe.

Wie aus Tabelle IV und Fig. 14 ersichtlich ist, nimmt der Mahlungsgrad des Stoffes mit steigender adsorbierter Menge elektropositiven $Al(OH)_3$, also mit dem Absinken der negativen Ladung allmählich ab.

Die obengenannte Schlußfolgerung, daß die freie Ladung von Zellulose in wässeriger Lösung als bestimmender Faktor für den Hydratations- bzw. Mahlungsgrad des Papierstoffes anzusehen ist, hat somit eine neue Stütze erhalten.

Bei so entladenem Papierstoff nimmt der Mahlungsgrad, wie aus Fig. 12 ersichtlich ist, nach einem bestimmten zeitlichen Verlauf sehr rasch und dann wieder nur mehr sehr langsam zu.

Die Ursache dafür dürfte wahrscheinlich dem Umstand zuzuschreiben sein, daß das durch die Fasern adsorbierte kolloide Aluminiumhydroxyd durch die heftige mechanische Behandlung der Fasern im Holländer und die dadurch verursachte Zerkleinerung der Fasern teilweise wieder in der Lösung dispergiert wird, so daß die negative Ladung der Fasern zunimmt, oder daß die innere Reibung der Lösung durch das so herausgeholte kolloide Hydroxyd vergrößert wird.

Zusammenfassung.

1. Es wurde über Mahlungsversuche eines Papierstoffes in Elektrolytlösungen (HCl, NaOH, KCl, $AlCl_3$) verschiedener Konzentrationen und in Puffergemischen variierender Wasserstoffionenkonzentration berichtet und die Abhängigkeit des Mahlungsgrades eines Stoffes von der Art und Konzentration der Elektrolyte oder der Wasserstoffionenkonzentration der Lösungen untersucht.

2. Bei Beginn der Mahlperiode verändert sich der Mahlungsgrad mit wachsender Konzentration der Elektrolyte nach einem für jeden Elektrolyt typischen Kurvenverlauf, der dem Verlauf der vom Verfasser früher gefundenen Hydratationsgrad-Konzentrationskurve ganz ähnlich ist.

3. Die Mahlungsgrad- bzw. Quellungsgrad-Konzentrationskurve und die ζ-Potential-Konzentrationskurve zeigt immer eine schöne Parallelität. Es folgt daraus, daß für den Mahlungsgrad des Stoffes die Hydratation der Zellulose eine ausschlaggegebende Rolle spielt und daß die freie Ladung der Zellulose in wässeriger Lösung als bestimmender Faktor für den Hydratations- bzw. Mahlungsgrad des Papierstoffes anzusehen ist.

4. Der Mahlungsgrad des Stoffes wurde bei verschiedenen p_H-Werten der Lösung gemessen und eine sehr typische Mahlungsgrad-Wasserstoffionenkonzentrationskurve erhalten, die der vom Verfasser früher erhaltenen Quellungsgrad-Wasserstoffionenkonzentrationskurve ziemlich parallel verläuft, aber der ζ-Potential-Wasserstoffionenkonzentrationskurve vollständig parallel ist, unabhängig davon, ob man als Lösungen von verschiedenen p_H-Werten bloß Säuren oder Alkalien verschiedener Konzentration benutzt oder ob man dafür verschiedene Puffergemische verwendet. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß die H^+- bzw. OH^--Ionen im Vergleich mit anderen Ionen für Adsorbierbarkeit bzw. Hydratationsfähigkeit eine ausschlaggebende Rolle spielen und daß der Mahlungsgrad des Stoffes primär durch die Hydratation der Zellulose bestimmt wird.

* * *

Herrn Pai-fung Wu bin ich für seine Hilfe bei den Versuchen zu großem Dank verpflichtet.

Literatur.

1. H. W. Morgan und C. E. Libby, Paper Trade J. **85**, 20 (1927); E. C. Lary und D. S. Davis, Paper Ind. **17**, 249 (1935); F. H. Yorston, Quart. Rev. Forest Products Laboratory, Canada, **22**, 1—2 (1935).
2. K. Kanamaru, Kolloid-Z. **66**, 163 (1934).
3. K. Kanamaru, J. Cellulose Inst. (Japan) **7**, 1 (1931).
4. K. Kanamaru, Kolloid-Z. **77**, 351 (1936).
5. Vgl. J. R. Katz, Micellartheorie und Quellung der Zellulose (K. Hess, Die Chemie der Zellulose, S. 716 [Leipzig 1928]); H. Mark, Physik und Chemie der Zellulose, S. 96.
6. K. Kanamaru, J. Cellulose Inst. (Japan) **7**, 149 (1931).
7. K. Kanamaru, J. Cellulose Inst. (Japan) **7**, 29 (1931).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Sserb-Sserbina, N. N., **Adsorptionsschichten in dispersen Systemen. XVI. Die peptisierende und flockende Fähigkeit von Seifen der homologen Reihe der Fettsäuren.** (J. physik. Chem. [russ. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **10**, 627, 1937.)

Verf. untersucht die flotierende und peptisierende Wirkung verschiedener Na-Seifen auf wässerige Suspensionen von Graphit, Ruß, Pb_3O_4 und Kalzit. Die flotierende Fähigkeit der Seifenlösungen beruht auf ihrem molekular dispersen Anteil. Die Peptisation wird durch die Bildung einer mizellaren stark solvatisierenden Adsorptionsschicht bedingt. Die Flotationswirkung von Na-Oleat nimmt bei Steigerung der Temperatur zu, was auf eine Erhöhung des molekular-dispersen Anteils zurückzuführen ist. Dementsprechend nimmt die peptisierende Fähigkeit ab.

Erich Hoffmann.

Derjagin, B., und M. Kussakow, **Experimentelle Untersuchungen über die Solvatation von Oberflächen und ihre Anwendung zur Entwicklung einer mathematischen Theorie der Kolloide.** (Bull. Acad. Sci. [russ. Iswestija Akademii nauk] Nr. 5, 1119, 1937.)

Es wird ein kritischer Überblick über die Theorien der Solvatation von Oberflächen und kolloiden Teilchen gegeben. Verff. beschreiben eine Methode zur Messung dünner Schichten, die sich zwischen festen lyophilen Körpern und einer Gasblase ausbilden. Für die Solvatschicht von W. auf Glimmer und Glas und für einen Film von Vaselinöl auf Stahl werden die Isothermen der Zustandsgleichung bestimmt. Bei einem Druck von 500 Dyn cm haben die Filme eine Dicke von $1 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-5}$ cm. Durch dreiwertige Kationen wird die Filmdicke herabgesetzt. Weiter entwickeln die Verff. eine Theorie der Stabilität und langsamen Koagulation der Kolloide.

Erich Hoffmann.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Demenew, N., und N. Demjanowa, **Zur Frage der Eigenschaften dünner Metallschichten.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 871, 1937.)

Verff. stellen fest, daß Metalle, die in Form dünner Schichten durch gasförmige Reduktionsmittel auf der Oberfläche von Metallsalzlösungen erhalten wurden, hydrophob sind. Oberflächenaktive Fettsäuren verändern die Benetzbarkeit der Metalle. Das Maximum der Nichtbenetzbarkeit tritt auf, wenn sich auf dem Metall eine monomolekulare Schicht bildet. Erich Hoffmann.

Gerowitsch, M., und D. Wargin, **Elektrische Eigenschaften von Filmen von u-Brompalmitinsäure.** (Bull. Acad. Sci. [russ. Iswestija Academii nauk] Nr. 5, 1075, 1937.)

Die Eigenschaften von $Be(CH_2)_{15}COOH$-Filmen hängen von der Lösung ab, in welcher sie gebildet wurden. Die Filme sind in einem p_H-Bereich 7,0 bis 7,6 stabil. Die entsprechende Potentialdifferenz liegt zwischen 0,60—0,62 Volt. Salze polyvalenter Kationen erhöhen die Potentialdifferenz auf 0,87 Volt. In alkalischer Lösung $p_H > 8{,}5$ lösen sich die Filme auf. Erich Hoffmann.

Talmud, D. L., **Die Kinetik der Bildung und Solvatation zweidimensionaler Gebilde.** (Bull. Acad. Sci. [russ. Iswestija Academii nauk] Nr. 5, 1103, 1937.)

Verf. untersucht die Bildung zweidimensionaler Kolloide wie H_2SiO_3, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ und der Verbindungen des Zetylalkohols mit Ag und Ba. Auf Grund der Messungen wird die Anzahl der in der monomolekularen Schicht aggregierten Moleküle bestimmt. Ein einzelnes Aggregat enthält ca. 1000 Moleküle. Weiter wird die Frage der Solvatation monomolekularer Schichten eines oberflächenaktiven Stoffes untersucht. Erich Hoffmann.

III. Kolloidforschung.

McBain, J. W., und M. E. L. McBain, **Abhängigkeit der Viskosität von der Gestalt kolloider Teilchen und großer Moleküle.** (J. Amer. chem. Soc. **59**, 342, 1937.)

Der Einstein'sche Satz, der schon bei kugeligen Teilchen nur mit gewissen Einschränkungen gilt, versagt bei fadenförmigen. Das hat Staudinger gezeigt.

Das gilt auch für die Viskosität kugeliger und faserförmiger Teilchen des chemisch gleichen Stoffes, z. B. der Kieselsäure, wenn der Abweichungsfaktor mehr als 2500 ist. Gegenseitige Behinderung der Bewegung der Teilchen und die Verschiedenheit der Solvathüllen sind die Ursache. R. E. Lg.

Bach, N. A., und A. W. Simin, **Umladung von aktiver Kohle in einer Sauerstoffatmosphäre.** (J. physik. Chem. [russ. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **10**, 761, 1937, Karpow'sches Inst. Moskau.)

Verf. erklärt die Umladung positiver Kohle in schwach alkalischen Lösungen an der Luft mit der Bildung von Oxyden an der Oberfläche der Kohle. In trockenem Zustand oder in wässeriger Suspension wird die Kohle durch O_2 nicht umgeladen.

Erich Hoffmann.

Protass, J. R., **Über die Adsorption von Elektrolyten durch Jodsilber.** (J. physik. Chem. [russ. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **10**, 844, 1937.)

Verf. untersucht die Adsorption von J-Ionen an AgJ im Konzentrationsintervall 0,028—0,365 Milligrammäquivalent KJ/Liter. Bei einer Konzentration von 0,167 ist die Adsorptionsschicht gesättigt. KNO_3, $Ba(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ und $Th(NO_3)_4$ vergrößern die Adsorption der J-Ionen, wobei mit der Wertigkeit des Kations die Wirkung steigt. Erich Hoffmann.

Werchowski, S. Je., A. K. Werchowski, und M. W. Karzynel, **Die Herstellung des Titansäuregels und die Untersuchung der Adsorptionseigenschaften.** (J. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] **11**, 4, 1938.)

Das Titansäuregel wurde durch Hydrolyse von $TiCl_4$ in 3proz. Wasser hergestellt. Das Gel adsor-

biert Alkalien sehr gut. Anorganische Säuren werden überhaupt nicht, organische Säuren werden schwach adsorbiert. Die Adsorption der Salze erfolgt nach vorhergehender Hydrolyse, wobei die Base adsorbiert wird. SO_2 und NH_3 werden stark adsorbiert.

Erich Hoffmann.

Gapon, J. N., und A. E. Prjanischkowa, **Über die Abhängigkeit der Austauschadsorption von der Verdünnung.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 347, 1937.)

Verff. untersuchen die Austauschreaktionen $XCa + NH_4Cl$, $XCa + BaCl_2$, $XH + BaCl_2$ bei steigender Verdünnung der 2. Komponente. Die Resultate lassen sich nach den Gleichungen

$$\text{I.}\quad \frac{1}{a_2}=\frac{1}{a_\gamma}+\frac{K_{12}}{a_\gamma}\sqrt{\frac{a_2\,100}{2}}\sqrt{V}$$

$$\text{II.}\quad \frac{1}{a_2}=\frac{1}{a_\gamma}+\frac{K_{12}}{a_\gamma}\sqrt{\frac{a_2\,100}{1-a_2\,100}}$$

$$\text{III.}\quad \frac{1}{a_2}=\frac{1}{a_\gamma}+\frac{K_{12}}{a_\gamma}\,\frac{a_2\,100}{\sqrt{1-a_2\,100}}\,\frac{1}{\sqrt{V}}$$

berechnen.

a_γ Austauschfähigkeit, a_2 Menge des bei der Austauschadsorption adsorbierten Ions, V Volumen der Lösung in Litern, $K_{12}=0{,}84$, X Bidarinski'sche Schwarzerde.

Erich Hoffmann.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Grüner, V., u. I. Gorschkow, **Der Einfluß der Temperatur und der Ausfrierungsdauer der Agargele aus Anfeltia plicata auf den Ausfrierungscharakter der Gele.** (J. angew. Chem. [russ. Shurnal prikladnoi Chimii] **10**, 2054, 1937.)

Aus Agargelen kann man durch Ausfrieren 87 Proz. des in ihnen enthaltenen Wassers als Eis entfernen. Beim Auftauen fließt der größte Teil des Wassers ab, den Rest kann man auf mechanischem Wege entfernen. Das zurückbleibende Gel enthält 12 Proz. feste Substanzen und trocknet sehr rasch aus. Auf Grund dieser Versuche schlägt Verf. einen rationellen Weg zum Entwässern der Agargele vor.

Erich Hoffmann.

Schmelewa, T. A., **Methode zur Bestimmung der Benetzungsfähigkeit von oberflächenaktiven Stoffen.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 265, 1937.)

Gut entfettete Kaninchenhaare werden mit gleichen Volumina einer Lösung des zu prüfenden Stoffes und Dichloräthan vermischt. Am nächsten Tag wird beobachtet, in welcher Phase sich die Haare befinden. Je oberflächenaktiver ein Stoff ist, eine um so kleinere Konzentration benötigt man, damit die Haare in der wässerigen Phase bleiben.

Erich Hoffmann.

Mokruschin, S. G., und S. G. Scheina, **Ein neuer Apparat zur Darstellung der Hydrosole nach Bredig.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 433, 1937, Swerdlowsk, Kirow-Industrie Inst.)

Verff. konstruieren einen Apparat zur Erzeugung von Metallsolen durch Zerstäubung, der das Zusammenschmelzen der Elektroden vermeidet. Die Konstruktion beruht im wesentlichen darauf, daß die eine Elektrode mittels eines Elektromagneten konstant in Schwingung gehalten wird.

Erich Hoffmann.

Charin, S. Je., und A. M. Schkodin, **Die Anwendung der Photozelle zur Polydispersoidanalyse von Suspensionen.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 587, 1937, Ukrain. Inst. f. Lebensmittelindustrie u. Inst. für Kolloidchemie.)

Die Verteilungskurve wird durch Messung des durchgehenden Lichtes in einer vorgegebenen Tiefe der zu analysierenden Suspension bestimmt.

Erich Hoffmann.

Stepanenko, N. N., **Die elektrischen Methoden der Feuchtigkeitsbestimmung von Stoffen.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 649, 1937.)

Verf. bestimmt die Feuchtigkeit in Ölkuchen durch Messung der Kapazität eines Kondensators, in welchem die zu untersuchende Probe als Dielektrikum eingebettet ist. Zur Bestimmung der Kapazität verwendet Verf. Wechselstrom hoher Frequenz ($4 \cdot 10^6$ Herz).

Erich Hoffmann.

Svedberg, T., **Die Ultrazentrifuge und ihr Forschungsfeld.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit., **10**, 113, 1938.)

Ausführliches Referat über die Arbeiten Svedberg's und seiner Schule. Konstruktion der Ultrazentrifuge (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 117, 1934); in Upsala laufen jetzt zwei Typen, die eine für 500 bis 15000mal, die andere für 15000 bis 750000mal der Größe des Schwerefeldes. Die Sedimentationserscheinungen, das Prinzip der Messungen mit der Ultrazentrifuge, Ergebnisse auf dem Gebiet der Eiweißforschung, besondere Gruppen der Proteine, andere Klassen hochmolekularer Stoffe und die Aussichten für eine weitere Anwendung des Geräts werden besprochen.

Pr.

Kobe, K. A., und W. I. Barnet, **Platiniertes Silikagel als Katalysator für Gasanalyse.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 139, 1938.)

Mit platiniertem Silikagel bei 610° kann man CH_4 und C_2H_6 quantitativ oxydieren. Bei anderen Temperaturen lassen sich damit H_2 und andere Kohlenwasserstoffe ebenso bestimmen.

Pr.

Koch, J. R., G. J. Hable und L. Wrangell, **Schmelzpunktstudien an binären und ternären Mischungen technischer Wachse.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 166, 1938.)

Kleine Zylinder der zu untersuchenden Stoffe werden auf einer Messingplatte aufgesetzt, diese wird in einen Becher mit Wasser vertikal eingehängt, und es wird die Temperatur bestimmt, bei welcher die Wachszylinder sich ablösen und herunterfallen. Die Schmelzpunktsdiagramme geben wertvollen Aufschluß über die charakteristischen Eigenschaften der Wachse. Die stärkste Schmelzpunkterhöhung tritt bei Carnaubawachs auf.

Pr.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Alexejewski, Je. W., und W. K. Sserebrenny, **Untersuchung der Adsorptionskapazität gegenüber dampfförmigen Stoffen von Tonen aus verschiedenen Gegenden der UdSSR. Bestimmung der optimalen Bedingungen der Wärmebearbeitung von Tonen.**

hem. J. Ser. B., J. angew. Chem. [russ. Chemi-cheskii Shurnal, Ser. B., Shurnal prikladnoe Chi-i] **10**, 787, 1937.)

Verff. untersuchen die Adsorptionskraft von nen aus verschiedenen Lagerstätten der UdSSR. genüber organischen Dämpfen. Die optimale mperatur der thermischen Aktivierung ist 120°.

Erich Hoffmann.

VI. Biochemie und Medizin.

Hanke, H., **Experimentelle Untersuchungen er hormonale Ulkuserzeugung. I, II, III.** (Z. ges. p. Med. **93**, 447; **94**, 405; **95**, 77, 1934.)

Höhere parenterale Gaben von Insulin, Supra-in oder Azetylcholin führen bei der Katze zu kus, weil sie die Entstehung von stärker saurem agensaft veranlassen. R. E. Lg.

Menke, W., und H.-J. Küster, **Dichroismus d Doppelbrechung vergoldeter Chloroplasten.** (Pro-plasma **30**, 283, 1938.)

Lebend in weißem Lichte nichtdichroitische loroplasten von Helodea- und Spinacea-Blättern ssen sich nach Fixieren mit Zenker ohne Essig-ure oder Chromosmiumsäure nach Benda-Meves leichen in $^1/_2$ bis 1 Proz. H_2O_2) mit 0,2 Proz. $AuCl_3$ chroitisch färben. Die Analyse des Dichroismus und r Doppelbrechung führt wegen der wahrscheinlich eidimensional periodischen Anordnung der sub-kroskopischen Au-Kristalle zu der Vorstellung eines mellaren Baues der Chloroplasten, die als optisch aktives, dichroitisches, negativ einachsig ppelbrechendes System mit Austritt der optischen chse normal zur Frontalansicht charakterisiert wer-n; die reichlich angeführten neueren Literatur-funde stehen damit in voller Übereinstimmung.

—r.

Litvac, M. A., **Eigenschaften und Strukturen r interzellulären Substanzen, die in Kulturen in tro gebildet werden.** (Arch. d'Anat. microsc. **33**, 151, 37.)

Ein Teil der Forscher nimmt eine Bildung der ndegewebsfasern innerhalb der Zellen an. Für Ebner ist es jedoch die Kristallisation einer inter-ediären, nichtlebenden Substanz.

Da Litvac die Bildung der Fibrillen bei Kulturen vitro nicht nur im Serum, sondern auch in Tyrode-ösung beobachtet, folgert er: „Es ist wenig wahr-heinlich, daß es sich um Fibrillierung einer präexi-erenden amorphen Substanz handelt. Es scheint elmehr, daß sie sich bilden auf Kosten von Material, s in dem übertragenen Gewebestück enthalten war."

[Beides wäre dann kein Widerspruch, wenn die llen eine Flüssigkeit abgäben, die erst außerhalb der lle zum festen Faden geformt wird. Der Streit über pend oder nichtlebend würde dann auch aufhören. ef.]

Auch die in vitro gebildeten Bindegewebsfibrillen igen beim Erhitzen auf 62° eine Kontraktion.

R. E. Lg.

Rubinstein, D. I., und W. I. Pewsner, **Die olle der elektrischen Kräfte bei dem Phänomen der nseitigen Permeabilität der Haut.** (J. Physiol. dSSR. [russ. Fisiologitscheskii Shurnal UdSSR.] , 473, 1937, Moskau, WSEM.)

Verff. untersuchen die einseitige Durchlässigkeit der Froschhaut für Farbstoffe. Sie finden, daß die einseitige Durchlässigkeit mit den elektrischen Eigenschaften nicht zusammenhängt, sondern auf chemische Veränderungen des diffundierenden Farbstoffs (Übergang aus dem dissoziierten in den undissoziierten Zustand, hervorgerufen durch verschiedene p_H-Werte an beiden Seiten der Haut) zurückzuführen ist.

Erich Hoffmann.

Holtz, P., und R. Heise, **Über die Entstehung von Histamin aus Histidin durch Askorbinsäure und Sulfhydrylkörper. — Über Histaminbildung im Organismus. — Histaminbildung und Histaminzerstörung durch Askorbinsäure und Sulfhydrylkörper. — Oxydoreduktionskatalytische Entstehung von Histamin aus Histidin.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **186**, 269, 377; **187**, 581, 589, 1937.)

Sind die oft beschriebenen Wirkungen des endogenen Histamins zurückzuführen auf Neubildung unter dem Einfluß eines Reizes usw. oder auf Freiwerden von vorgebildetem Histamin? Für letzteres werden viele Belege gebracht. Auch der von K. Zipf (1927) gehört dazu: In dessen Modellversuchen mit Mischungen verschiedener Amine mit Gelatine ergab sich, daß die Bindung Kolloid—Amin im alkalischen Gebiet so fest ist, daß sie durch Ultrafiltration nicht gespalten wird. Bei saurer Reaktion gelingt dieses aber sofort. Saure Stoffwechselprodukte können demnach ein aktives, gebundenes Histamin aktiv machen. In die alten Vorstellungen von Gaskell, Bayliss und Fleisch von der gefäßerweiternden Wirkung saurer Stoffwechselprodukte wird man also das Freiwerden von Histamin einschalten müssen.

Daneben kommt es aber auch zu den im Titel genannten Neubildungen im Organismus.

Kolloidchemisch bedeutsam ist die (reversible) gefäßschädigende Wirkung des Histamins. Diese Permeabilitätssteigerung führt zur Bildung jener eiweißreichen Exsudate im Gewebe, welche Rössle und Eppinger als seröse Entzündung beschrieben haben. R. E. Lg.

Ruge, U., **Über einige Alterungserscheinungen in der Intermizellarsubstanz junger, streckungsfähiger Membranen.** (Planta **27**, 436, 1937.)

Nachweis eines dem Czaja'schen Poreneffekt (Kolloid-Z. **78**, 365; **80**, 366) ähnlichen bei zahlreichen Färbungsversuchen wachsender und ausgewachsener Zellwände. Nach dem wechselnden Reaktionsvermögen der Zellen gegen Wuchsstoff soll ein „Quellkörper" des Wandsubstrats aus einem wasserlöslichen in ein unlösliches Pektin übergehen (Alterung), so wie durch Fermentbehandlung (Protopektinase) das Reaktionsvermögen gealterter Wände wieder erhöht werden kann (Umwandlung des gealterten in den aktiven Quellkörper). —r.

Bünning, E., **Phototropismus und Carotinoide III.** (Planta **27**, 583, 1937.)

Obschon eine Karotinlösung im Spektrum zwei Absorptionsmaxima hat, gibt es für die phototropische Wirksamkeit bei Phycomyces und bei jungen Pilobolus-Sporangienträgern nur 1 Maximum und auch bei ausgewachsenen Sporangien zwei Maxima nur unter geeigneten Versuchsbedingungen. Die Deutung dieser Befunde macht zugleich wahrscheinlich, daß bei phototropischer Reizwirkung an den Pilzen die Lichtabsorption im Karotin den primären Vorgang bildet. Bei höheren Pflanzen wird dieser

Mechanismus indirekt durch Verschiebung des Wirkungsmaximums vom kurz- zum langwelligen Blau wichtig. Die durch Licht geförderte Zersprengung der Pilobolus-Sporangien ist von Dehnbarkeitsänderungen der Trägermembran abhängig. —r.

Pekarek, J., **Über die Wirkung von Nitraten auf die Färbung pflanzlicher Zellmembranen und Zellsäfte mit Azur I.** (Protoplasma **30**, 161, 1938.)

Die Alliumzellen werden nach Speicherung des Farbstoffes in Wänden und Vakuolen mit Nitratlösungen behandelt; dann entstehen durch Verdrängung des Farbstoffes aus den Zellwänden im Raum zwischen diesen und den (plasmolytisch kontrahierten) Protoplasten (in stark überfärbten Zellen auch wohl in der Vakuole) Farbsalze in Form primärer Kristalle oder scheiben- oder netzartiger Gebilde (Bestätigung der Befunde von Borriss, Kolloid-Z. **81**, 246, aber ohne das nach diesem vorausgehende Tröpfchenstadium). Die anfangs isotropen Scheiben und Netze werden später unter Kontraktion anisotrop und dichroitisch (Übergang der Farbsalze aus amorphem bzw. ataktischem zu nematischem oder smektischem und endlich zu eutaktischem Zustand); sie lösen sich nicht direkt auf, sondern formen sich zu Sekundärkristallen. Die scheiben- und netzförmigen Bildungen, deren Entstehung außer von der Konzentration des Salzes auch von der Geschwindigkeit seines Zutrittes abhängt, werden als zwei verschiedene Modifikationen des kolloiden Farbsalzes angesehen. —r.

Koets, P., und H. G. Bungenberg de Jong, **Der Einfluß organischer Nichtelektrolyte auf Oleat- und Phosphatidkoazervate VII.** (Protoplasma **30**, 206, 1938.)

Die hier untersuchten nicht oder beschränkt wasserlöslichen Stoffe sind in Olsäure gelöst worden; dann wird mittels Lauge daraus die Oleatlösung dargestellt. Nach solcher modifizierten Volummethode an den wasserreichen Koazervaten steigt die „schrumpfende" Wirkung (s. Kolloid-Z. **82**, 230) aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Zunahme der Zahl der C-Ringe und Abnahme der Löslichkeit in Olsäure und weiterhin bei Ausbildung der Phenanthrenstruktur des Moleküls (Pyren < Phenanthren < Cholesterin); hingegen scheinen die Anthrazen- und die Naphthalinstruktur in anderen Beispielen einen entgegengesetzten Einfluß auszuüben. Bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen wird die Reihe Pentan < Hexan > Heptan > Oktan gefunden (vgl. die mit der Länge der C-Kette anfangs wachsende, später abnehmende pharmakologische Wirkung). Bei Beeinflussung wasserarmer Koazervate ergeben sich Flockungen, die sich oft dispergieren oder zu Schlieren führen. —r.

Luyet, B. J., und E. L. Hodapp, **Über die Wirkung mechanischer Stöße auf das Erstarren unterkühlter Pflanzengewebe.** (Protoplasma **30**, 254, 1938.)

Auf unterkühlte Zylinder aus Kartoffelknollengewebe sind Stöße ausgeübt worden, um Kristallisation hervorzurufen. Der Versuch gelingt um so besser mit wachsender Abkühlung (in gleichem Sinne steigt aber auch die Zahl spontaner Kristallisationen, so daß keine Beziehung zu bestehen braucht). Das Vorkommen unterbrochener Zonen bei verschiedenen Unterkühlungstemperaturen konnte nicht erwiesen werden. —r.

Copisarow, M., **Das Liesegang-Phänomen al Quelle kolloider Materie.** (Protoplasma **30**, 258, 1938

Das Zusammenwirken von $CaCl_2$ und Na_2CO ähnelt vielen früher beschriebenen Reaktionsabläufe (Kolloid-Z. **54**, 257, 1931). Weitere Versuche be fassen sich mit der Entstehung und Beschaffenhei kolloider Dispersionen ohne Störung durch grob Teilchen im Medium und an den Gefäßwänden. Di Strukturen bilden teils kompakte Schichten un Bäumchen, teils lockere Bänder und Strömunger Die Reaktionsbedingungen sollen jenen bei de Photosynthese der Pflanze ähneln. —r.

Reuter, Lotte, **Protoplasmatik der Stomata Zellen der Gleitzone der Nepenthes-Kanne.** (Proto plasma **30**, 273, 1938.)

Die entwicklungsgeschichtlich mit Schließzelle übereinstimmenden Elemente aus der Kanne gleiche jenen auch in dem verzögerten Plasmolyseeintrit dem negativen Plasmolyseort an der Bauchwand dem hohen osmotischen Werte, der konkave Plasmolyseform, der hohen Permeabilität fü Glyzerin und Harnstoff, der mit Neutralrot $^1/_{1000}$ leicht hervorzurufenden Vakuolenkontraktio und dem Fehlen von Anthozyan. —r.

Kopaczewski, W., **Probleme des Alterns Untersuchungen über die Kolloide.** (Protoplasma 3 291, 1938.)

Zusammenfassung eigener Versuche seit 192 über die Erscheinungen mit anorganischen und orga nischen Dispersionen und besonders Biokolloiden no malen Serums und zahlreicher Antisera. Nach de hauptsächlich ausgeführten Oberflächenspan nungs-, Viskositäts- und Dichtemessungen e gibt sich beim Altern eine wellenförmige An näherung an Flockungs- und Dehydratationszu stände und parallel damit die Abnahme des Regula tionsvermögens der Serumkolloide hinsichtlich ka pillaraktiver Stoffe. —r.

VII. Technische Kolloidforschung

b) Metallurgie.

Snoek, J. L., **Kristallorientierung und inter kristalline Korrosion.** (Z. Metallk. **30**, 94, 1938.)

Die interkristalline Grenze zwischen zwei Nickel Eisen-Kristallen mit nahezu derselben Orientierun zeigt wesentlich größeren Widerstand gegen Oxyda tion als bei größeren Orientierungsunterschieden. Im ersteren Fall ist demnach eine Annäherung an de Einkristall vorhanden. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe

Budnikow, P. P., und L. G. Gulinowa, **Übe die Wärme der gegenseitigen Einwirkung des Kalziumhydroxyds mit Kaolin, Aluminiumhydroxyd und Kie selsäure, welche bei verschiedenen Temperaturen ge glüht wurden.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] 3 195, 1937.)

Die maximale Aktivität des Kaolins und de $Al(OH)_3$ wird erreicht, wenn man bei 800° durchglüht Die Kieselsäure behält ihre Aktivität, wenn sie nich über 600° erhitzt wurde. Erich Hoffmann.

Reschetnikow, M., **Einfluß der Rösttemperatur s Tripples und der Tonerde auf ihr Potential.** (Colloid [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 824, 1937.)

Der Einfluß der Rösttemperatur läßt sich durch e Gleichung $\psi_t = \psi_{t_0} + \alpha\,(t - t_0)$ ausdrücken.

Erich Hoffmann.

e) Färberei.

Brussilowski, A. M., und B. A. Zarew, **Über e Gewinnung von lichtechten hochdispersen Bleiıromaten.** (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost rganitscheskoi Chimii] **3**, 218, 1937.)

Verff. untersuchen die Möglichkeit, den Dispersiıtsgrad von Bleichromatfarben durch Zugabe von ılphonaphthensäuren, Fettsäuren, Gelatine, Naılginat usw., zu dem Reaktionsgemisch zu regeln. Den öchsten Dispersitätsgrad besaßen die durch volländige Stabilisierung der wässerigen Suspensionen it molekulardispersen Stabilisatoren bereiteten b-Farben. Die mit Gelatine stabilisierten und mit Öl ıgeriebenen Farben dunkeln im Lichte nach. Die it Sulphonaphthensäuren und mit Seife behandelten arben zeigen keine Nachdunkelung.

Erich Hoffmann.

g) Kautschukchemie.

Hauk, V., und W. Neumann, **Der Zeiteffekt ei der raschen Dehnung von Kautschuk.** (Naturwiss. 5, 365, 1938.)

Dehnung von vulkanisiertem Kautschuk (mit Proz. gebundenem S) auf 450 Proz. Bei der schnellen Dehnung (0,68 Sekunden) wird die meiste Kraft erbraucht. Es werden hier noch Ketten in verknäuelm Zustand mitgerissen, die sich gegenseitig behinern. R. E. Lg.

Eck, L., **Beiträge zur Vulkanisationsgeschichte.** Gummi-Ztg. **51**, 1185, 1937.)

Behandlung mit einer Lösung von Schwefel in erpentinöl war der Ausgangspunkt der Erfindung. enn sowohl Lüdersdorff, van Geuns, Hayward ie auch Hancock haben damit gearbeitet.

R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Papkow, S. P., und W. A. Kargin, **Über die msetzungswärme zwischen der Nitrozellulose und ren Lösungsmitteln.** (J. physik. Chem. [russ. hurnal fisitscheskoi Chimii] **9**, 631, 1937, Moskau.)

Verff. bestimmen die Sorptionswärme von Alkohol nd Äther an Nitrozellulose. Auf Grund der erhaltenen aten wird geschlossen, daß die Sorption von Alkohol nd Äther an denselben aktiven Gruppen der Nitroellulose erfolgt. Die Koagulationswärme des Nitroellulosesols wird aus den Daten für die Lösungsärme auf 50 kcal/Mol geschätzt.

Erich Hoffmann.

Elöd, E., und P. Etzkorn, **Untersuchungen ber die Knitterfestigkeit von Kunstseiden.** (Angew. hem. **51**, 45, 1938.)

Das Knittern der Kunstseide beruht auf zu genger elastischer Dehnung und zu starker plastischer ehnung. Mark's Annahme, daß Kunstseiden mit norientierten Mizellen knitterfest sind, ließ sich nicht estätigen. — Durch die Einlagerung von Kunstharz Formaldehyd-Harnstoff bzw. Formaldehyd-Thioarnstoff) in das Faserinnere werden, bei nicht zu tarker Beladung, Reiß- und Knitterfestigkeit erhöht, ährend Quellbarkeit und Anfärbbarkeit sinken. Vahrscheinlich tritt eine nebenvalenzmäßige Wechselwirkung zwischen den Zellulose- und den Kunstharzmolekülen ein. Fr.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Medwekow, Je. S., und A. F. Ssuchina, **Die Bedingungen für die Bildung und Stabilität von Bitumenemulsionen.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 405, 1937, Inst. plast. Massen.)

Die Emulgierbarkeit des Bitumens nimmt bei hoher Temperatur ab, was auf eine Wechselwirkung zwischen Bitumen und Emulgator zurückzuführen ist. Der Einfluß von NaOH, NaCl, KCl, $CaCl_2$, $CaSO_4$, $MgSO_4$, $FeCl_3$, $BaCl_2$ auf die Emulsionen wurde untersucht. Die einwertigen Kationen verbessern in nicht zu hoher Konzentration der Emulsion zugesetzt ihre Eigenschaften. Die mehrwertigen Kationen rufen eine vollständige oder teilweise Zersetzung hervor.

Erich Hoffmann.

Wolarowitsch, M. P., D. M. Tolstoi und A. K. Puchljanko, **Die Untersuchung der äußeren Reibung und der Klebrigkeit der Seife.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 621, 1937.)

Verff. bestimmen in einem von ihnen gebauten Apparat den Reibungskoeffizienten μ (Seife auf Seife) verschiedener Seifensorten. μ schwankt bei den verwendeten Seifen zwischen 0,08—0,568. Verff. konnten die Formel $F_T = \gamma\,(F_N + T)$ bestätigen. F_T Reibung, F_N Normaldruck, T Klebrigkeit.

Erich Hoffmann.

Anonym, **Holzanstrichmittel aus deutschen Rohstoffen.** (Farben-Ztg. **43**, 471, 1938.)

Die Polymerisat-Lacke haben sich am besten bewährt. Jedoch muß man wegen der Füllkraft einige Zugeständnisse machen.

Chlorkautschuk ist nur für den Innenanstrich brauchbar. Als Außenanstrich wird er braun und brüchig. R. E. Lg.

Rehbinder, P. A., und N. N. Petrowa, **Über die Natur wässeriger Seifenlösungen als oberflächenaktive Halbkolloide.** (Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. [russ. Iswestija Academii nauk] Nr. 5, 1085, 1937.)

Verff. beweisen, daß das Konzentrationsgebiet der wässerigen Seifenlösungen in drei Abschnitte zerlegt werden kann. 1. bei geringen Konzentrationen überwiegt der molekulare Teil der Seife. Der zweite Abschnitt entspricht dem langsamen Übergang der Seife in den kolloiden Zustand. Die Kolloidisierung erfolgt in erster Linie in den Adsorptionsschichten und führt zu einer peptisierenden Wirkung der Seifenlösungen. Der dritte Abschnitt entspricht der Gelbildung.

Erich Hoffmann.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Schneider, G. G., und H. Bock, **Über die Bestimmung der Pektinstoffe.** (Angew. Chem. **51**, 94, 1938.)

Die Gelierfähigkeit der Pektinstoffe ist bedingt durch die Molekülgröße. Die bisher üblichen Analysenmethoden, insbesondere die Kalziumpektatmethode, geben über die Gelierfähigkeit keine Auskunft. Neue Analysenmethoden, die zu guten Resultaten führen, werden mitgeteilt. Die Bestimmung des Trockengewichts, der Milchsäuretest und die aus dem Verhältnis der spez. Zähigkeit zur Konzentration gemessene durchschnittliche Molekulargröße ergeben, wenn man sie zusammenhält, ein quantitatives Bild, das mit der Gelierfähigkeit übereinstimmt. Pr.

Sslesow, G., **Zur Frage über das gebundene Wasser in den Gemüsen.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 855, 1937.)

Es wird die Fähigkeit zur Bindung des Wassers durch die Kolloide frischer und getrockneter Kartoffeln und Rüben untersucht. Mit erhöhter Temperatur der Trocknung nimmt die Fähigkeit, Wasser zu binden, ab. Erich Hoffmann.

Kuhlmann, **Studium der kolloiden Eigenschaften der Weizeneiweißfraktionen.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 863, 1937.)

Verff. weisen nach, daß das Gliadin Osborn's aus zwei Fraktionen besteht, die sie mit α- und β-Gliadin bezeichnen. α-Gliadin hat ähnliche Eigenschaften wie Gliadin, während β-Gliadin in seinen Eigenschaften zwischen Gliadin und Glutenin steht.

Erich Hoffmann.

Gerschsohn, A. J., **Physikalisch-chemische Eigenschaften der Oberfläche der Eiweißstoffe des Klebers.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 897, 1937.)

Glutenin und Gliadin koagulieren einander in alkoholischer Lösung. Gliadin kann daher nicht die Rolle eines Schutzkolloides für Glutenin haben. Gliadin und Glutenin sind oberflächenaktiven Stoffen gegenüber indifferent. Die Teilchen der beiden Eiweißkörper sind außen hydrophob und innen hydrophil. Glutenin verhält sich beim Emulgieren wie ein amphophiler Körper. Erich Hoffmann.

Gerschsohn, A. J., **Die Hydratation des Klebers und seiner Eiweißstoffe.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 903, 1937.)

Bei der Bildung des Klebers entwickeln seine Eiweißstoffe gleiche Quellungsdrucke. Die Abhängigkeit des Dampfdruckes vom Wassergehalt kann durch die Formel $P_w = P\infty\,(l - e^{-kw})$ ausgedrückt werden. Der Quellungsdruck für lufttrockenes Mehl liegt zwischen 50—70 Atmosphären. Die Hydratationsprozesse des Klebers und seiner Eiweißstoffe sind in hohem Maße irreversibel. Das Wasser wird von den Mizellen hauptsächlich durch Adsorptionskräfte gebunden. Erich Hoffmann.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Schultze, K., **Über die Oberflächenaktivität des Staubes bzw. des „Abstaubes".** (Arch. Hyg. Bakteriol. **119**, 331, 1938.)

Röntgen hatte (1892) angegeben, daß die Verminderung der Oberflächenspannung des einige Zeit aufbewahrten Wassers durch einfallenden Staub bedingt wird. Jedoch war die Oberflächenaktivität des Staubes bisher noch nicht bewiesen. Quincke hatte (1877) Anreicherung von Verunreinigungen der Gefäßwände an der Oberfläche angenommen. Rayleigh (1890) und Volkmann (1894) vermuteten, daß die Verunreinigungen schon vorher im Wasser vorhanden waren. [Die Annahme von Lenard, daß die verschiedenen Wasserpolymere verschieden oberflächenaktiv seien, verwickelt die Angelegenheit noch mehr. Ref.] Schultze prüft die Frage nach der Richtigkeit der Annahme von Röntgen als Hygieniker. „Denn die oberflächenaktiven Stoffe sind bekanntlich biologisch sehr wirksam."

Der Fachausschuß für Staubtechnik bezeichnet „als Staub feste Körper, deren Fallgeschwindigkeit im strömungslosen Gas infolge ihrer Kleinheit wesentlich geringer ist als den Fallgesetzen entspricht". Flüssigkeitströpfchen gehören also nicht dazu. Schultze engt den Begriff Staub (oder Aerosol) noc mehr ein: Die Teilchen sollen fast gleich groß sei Außerdem sollen sie chemisch einheitlich sein. E werden Körnergrößen von 0,040 bis 0,025 mm, vo anderen 0,25 bis 0,0015 mm angegeben.

Da diese Anforderungen von den natürliche Stauben meist nicht erfüllt werden, da außerdem diesen neben den etwa runden auch faserförmige Tei chen vorhanden sind, schlägt Schultze hierfür de Namen „Abstaub" (wie Abwasser, Abgas) vor.

Schultze beschreibt ein Verfahren zur Bestim mung der Eigenschaften des Abstaubes auf Wasse oberflächen. Es sind zunächst hauptsächlich Ablag rungen, die sich in längerer Zeit auf Glasgefäße Fensterscheiben usw. gebildet haben. Gewöhnlic findet er große Oberflächenaktivität. In einem Fa fehlte sie jedoch. Hier handelte es sich um Abstau aus einem verschlossenen Schrank. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen

Fluoreszenzmikroskopie, ihre Anwendung in d Histologie und Chemie. Von Max Haitinger. VII 108 S. mit 36 Abb. im Text und auf 4 Tafeln. (Leipz 1938, Akad. Verlagsgesellschaft.) Preis kart. RM 10.8

Die Schrift enthält die Ergebnisse der langjähr gen Bemühungen des Verfassers um Entwicklung ein Verfahrens zur Untersuchung fixierter histologisch Präparate unter dem Fluoreszenzmikroskop bei A wendung fluoreszierender Subtanzen an Stelle d üblichen Tageslichtmikroskopie gefärbter Schnitt Behandelt wird das moderne Fluoreszenzmikrosko die Vor- und Nachbehandlung histologischer Objek für die fluoreszenzmikroskopische Untersuchung un die bisherigen Beobachtungen über Eigen- und Seku därfluoreszenz verschiedenartigster Objekte. Beso ders bedeutungsvoll ist der Abschnitt über die Wirkun von Fluorochromen auf tierische und pflanzliche G webe. Die Farbenkontraste, die das offenbar se einfache und zeitsparende Verfahren an histologische Schnitten, wie an chemischen und technischen Pr dukten hervorzaubert, sind überraschend. Wie we das bis jetzt nur in den Grundlagen ausgearbeite Verfahren weiter ausbaufähig ist, kann nur durc eine intensive Weiterarbeit auf den einzeln Sondergebieten ausgemacht werden. Dazu will d bemerkenswerte und gut ausgestattete Buch anrege Es bringt auch einen kurzen Abschnitt über intravita Fluoreszenzmikroskopie, eine Zusammenstellung all bisher benutzten Fluorochrome sowie ein sehr reic haltiges Literaturverzeichnis. Zeiger (Königsberg

Das Mikroskop. Von A. Ehringhaus. 2. Aufla (Math.-Phys. Bibl. Bd. 14). VI, 156 S. mit 83 Ab (Leipzig 1938, B. G. Teubner.) Preis geb. RM 3.6

Dem Ziel und Zweck der Sammlung entsprechen als deren 14. Band das vorliegende Buch erschien ist, wendet sich der Verfasser in erster Linie an d naturwissenschaftlich interessierten Laien und an d Anfänger auf dem Gebiete der Mikroskopie. Eine kurzen einführenden Abschnitt über die für das Ve ständnis der Wirkungsweise des Mikroskopes erforde lichen Vorkenntnisse aus der Optik folgen Kapitel üb das einfache und zusammengesetzte Mikroskop, dene sich eine Reihe von Abschnitten über die praktisch Verwendung anschließen. Gerade diese Kapitel, d fast die Hälfte des Büchleins ausmachen, werden vo Leser besonders begrüßt werden, enthalten sie doc eine Fülle von praktischen Hinweisen, die dem A

länger das Eindringen in die Kunst des Mikroskopierens erleichtern wird und sicher auch dem Fachmann noch manchen neuen Wink gibt. Wer an einer raschen und zuverlässigen Einführung in die Mikroskopie interessiert ist, wird am zweckmäßigsten nach diesem Buche greifen, das in der Bücherei keines Naturwissenschaftlers fehlen sollte. Teichmann.

Methoden zur Bestimmung der elektrischen und geometrischen Struktur von Molekülen. Von P. Debye. (Nobelvortrag 1936). 34 S. (Leipzig 1937, Verlag S. Hirzel.) Preis RM 1.50.

Der Verfasser gibt einen ausgezeichneten Überblick über das vor allem von ihm und seinen Schülern experimentell und theoretisch geförderte Gebiet der Molekülstruktur; durch die die Debye'schen Arbeiten kennzeichnende anschauliche Behandlung werden sowohl das physikalische (bzw. chemische) Problem selbst, als auch die Wege zur Lösung und die Ergebnisse in einer jedem Naturwissenschaftler verständlichen Form dargestellt. Die Schrift trägt somit dazu bei, auch den Chemikern die Notwendigkeit des Übergangs vom mechanischen zum elektrischen Strukturmodell und den physikalischen Sinn des letzteren eindringlichst klar zu machen.

Walther Gerlach (München).

Einführung in die Quantenphysik. Von Doz. Dr. H. Teichmann. 93 Seiten. (Leipzig 1935, B. G. Teubner.) Preis RM 2.80.

Die außerordentlich rasche Entwicklung der für unser Weltbild so wichtig gewordenen Quantenphysik hat eine ausgiebige Anwendung mathematischer, dem Nichtfachmann wenig geläufiger Methoden mit sich gebracht. Leider wurde infolge dieser Entwicklung — und nicht zuletzt durch manche Ungeschicklichkeit in der Darstellung — dem naturwissenschaftlich interessierten Nichtfachmann das Eindringen in den Problemkreis der Quantenphysik erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht. Horst Teichmann unternimmt den Versuch, in seiner „Einführung in die Quantenphysik" (Math.-Phys. Bibl. Bd. 13, B. G. Teubner, Leipzig) durch eine Besprechung und möglichst einfache theoretische Deutung der experimentellen Grundtatsachen den Weg zu einem tieferen Verständnis der Quantentheorie zu bahnen. Die Darstellung wirkt durch eine genaue Beschreibung ausprobierter (und abgebildeter) Versuche sehr ansprechend. Eine Fülle von Material konnte in dem geringen Umfang des Büchleins (90 Seiten) untergebracht werden. Es läßt sich leider in einer anschaulichen und auf die pädagogische Wirkung bedachten Darstellung nicht ganz vermeiden, gelegentlich die Strenge zu Gunsten einer anschaulichen Vorstellung zurücktreten zu lassen. Eine Erklärung der Valenzkräfte durch Anziehung der entgegengesetzt gerichteten Elementarmagnete entspricht jedoch zu wenig den Tatsachen, so daß es besser sein dürfte, hier lieber auf eine anschauliche Erklärung zu verzichten.

Dr. Hermann Dänzer.

Höhenstrahlung (Ultrastrahlung). Von Dr. phil. nat. Erwin Miehlnickel. Potsdam-Berlin. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 44.) 316 S. mit 69 Abb. im Text. (Dresden u. Leipzig 1938, Theodor Steinkopff.) Preis RM 23.50, geb. RM 25.—.

Der vorliegende 44. Band der von Raphael Ed. Liesegang herausgegebenen wissenschaftlichen Forschungsberichte liefert einen sehr willkommenen und außerordentlich wertvollen Beitrag zu einem der aktuellsten Probleme der modernen Physik: zur Höhenstrahlung. 1912 von V. F. Hess zum erstenmal nachgewiesen, hat diese Strahlung ihre offizielle Anerkennung erst 1936 durch die Verleihung des Physik-Nobelpreises an V. F. Hess und C. D. Anderson gefunden: an V. F. Hess für die Entdeckung dieser Strahlung (1912), an C. D. Anderson für die Auffindung des durch die Höhenstrahlung in Materie ausgelösten positiven Elektrons, des Positrons (1932). Die Höhenstrahlung gehört nach einem Ausspruch Lord Rutherford's zu den „interessantesten Erscheinungen der modernen Physik", zugleich aber auch wegen ihrer Eigenschaften, wegen ihrer Wirkungen und wegen der Frage nach ihrer Herkunft zu den rätselvollsten.

Das Buch von Miehlnickel stellt den ersten zusammenfassenden Bericht über diese Strahlung dar und vermittelt an Hand der vorliegenden experimentellen Tatsachen ein abgerundetes Bild vom Stand unseres derzeitigen Wissens. In 17 Kapiteln (Geschichte der Höhenstrahlungsforschung, der Kosmos, die Erde, terrestrische Störstrahlen, Wirkungen der Höhenstrahlung, Meßtechnik, Auswertung der Beobachtungen, Intensität der Höhenstrahlung, Richtung der Höhenstrahlung, Härte der Höhenstrahlung, Natur der Höhenstrahlung, Höhenstrahlung im elektrischen Feld, Höhenstrahlung im magnetischen Feld, Höhenstrahlung in Materie, Sekundärstrahlen, die Primärstrahlung und ihre Umformung, Herkunft der Höhenstrahlung) gibt es einen ausgezeichneten Überblick über die Probleme und die zu ihrer Lösung eingeschlagenen Wege. Wenn auch dem Stande der Forschung entsprechend einige Probleme zur Zeit nur in ihrem Ansatz und nicht in ihrer Lösung aufgezeigt werden können — so z. B. die Frage nach der Herkunft der Strahlung —, so besitzt die Darstellung von Miehlnickel auf Grund ihrer Klarheit und der jedem Kapitel beigefügten Literaturzusammenstellung den großen Vorteil, zu zeigen, inwieweit, von wem und wo die Bearbeitung des Problems in Angriff genommen worden ist.

Jeder, der sich mit der Höhenstrahlung befaßt, wird dieses Buch als unentbehrliches Rüstzeug besitzen müssen; darüber hinaus aber wird jeder, der sich für die Probleme der modernen Naturwissenschaft interessiert, dieses Buch mit großem Nutzen zur Hand nehmen. Adolf Krebs (Frankfurt a. M.).

Chemisches Praktikum für Mediziner. Von Bode-Ludwig. 2. Auflage 1938. IX, 130 S. (Leipzig und Wien, Verlag Franz Deuticke). Preis geb. RM 4.—.

Das nunmehr in 2. Auflage vorliegende Buch bietet an Hand ausgewählter Versuche eine kurze und gute Einführung in die Chemie. Anorganischer und organischer Teil sind so ausgewählt, daß das Buch nicht nur für Mediziner geeignet ist, sondern mit Nutzen auch überall da Anwendung finden kann, wo auf Grund praktischer Versuche eine Einführung in die Chemie gegeben werden soll. Aufbau, Gliederung und die Verbindung der theoretischen Abschnitte und Bemerkungen zu den gut geschilderten Versuchen, sind sehr glücklich getroffen. Eine übersichtliche Inhaltsangabe unterstützt sehr den Gebrauch dieses preiswerten Buches. Knöll.

Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Theoretische Grundlagen, praktische Ausführung und Anwendung. Von Fritz Feigl. Dritte neu bearbeitete Auflage. 554 Seiten mit 27 Figuren und 43 Tabellen. (Leipzig 1938, Akad. Verlagsgesellschaft.) Preis geb. RM 30.—.

Das wohlbekannte Buch ist in der 3. Auflage wiederum neu bearbeitet und erweitert worden. Be-

sonders die theoretischen Kapitel machen nunmehr schon 140 Seiten aus, und bieten höchst interessante Übersichten, z. B. über die Markierung von Reaktionen, über Löslichkeitsbeeinflussungen, Kapillarerscheinungen und besonders als ganz neues Kapitel: über Fluoreszenzanalyse und Tüpfelreaktionen. Der spezielle Teil enthält nunmehr 321 ausführliche und 61 orientierende Angaben über den Nachweis von 140 Elementen, Verbindungen, Atomgruppen usw., wobei besonders hervorgehoben sei die Möglichkeit, auch organische Erkennungsreaktionen mit Hilfe der eleganten und schnellen Tüpfelreaktionen auszuführen.

Der Verfasser sieht in der Entwicklung und Verbreitung dieser analytischen Methodik offenkundig seine Lebensaufgabe. Er hat sie zum größten Teile mit bewundernswerter Hingabe und Intensität gelöst. Das Buch bedarf keiner weiteren Empfehlung mehr. Wo. Ostwald.

Atmosphärisches Geschehen und witterungsbedingter Rheumatismus. Von E. Flach. VIII, 126 S. mit 35 Abb. (Dresden u. Leipzig 1938, Theodor Steinkopff.) [In Sammlung „Der Rheumatismus" Bd. 4.] Preis kart. RM 7.—.

Eine grundlegend wichtige Arbeit zur Meteorobiologie des Menschen wird hiermit vorgelegt. Bekanntlich zeigen chronisch Rheumakranke die sog. „Wetterschmerzen", deren Zustandekommen die Medizin seit Ärztegenerationen interessiert. Seit die Meteorologie in der Luftkörperanschauung zu einer synthetischen Betrachtung von atmosphärischen Vorgängen übergegangen war, ließ sich sozusagen in erster Näherung die Aussage machen, daß diese Schmerzattacken, die übrigens Rheumatiker mit vielen anderen Kranken teilen, ganz besonders in Zeiten von Frontdurchzügen auftreten. Es blieb zunächst unklar, welcher Faktor im einzelnen diese Wirkungen auslöst. Da eine Frontwirksamkeit auf den Menschen noch in vielgestaltigster anderer Weise erfolgt — Krankheitsauslösungen der verschiedensten Art, Anregung bestimmter physiologischer Vorgänge usw. ließen sich nachweisen — liegt hier ein medizinisch interessantes Kernproblem der Meteorobiologie vor. Die atmosphärischen Vorgänge an Fronten sind wegen ihrer Vielgestaltigkeit ungemein schwer analysierbar. Hier setzen die jahrelangen Arbeiten des Autors ein, deren Zusammenfassung die vorliegende Veröffentlichung darstellt. Es handelt sich um Untersuchungen und Problemstellungen, zu denen nur ein Meteorologe von Fach fähig war, der in Zusammenarbeit mit einem sorgfältig beobachtenden Arzt und seinen Patienten (einer Anstalt) arbeiten konnte, so daß es gelang, die Wetterschmerzen jeweils auf die Stunde genau festzulegen und die gleichzeitigen atmosphärischen Vorgänge genau zu analysieren. Flach geht dabei von der Beobachtung aus, daß Wetterschmerzen auch in Zeiten von Hochdruckwetterlagen vorkommen; diese letzteren aber sind meteorologisch einfacher durchschaubar und somit einer Analyse leichter zugänglich. Die Beobachtung zeigte nun, daß weder direkte Kern- oder Ioneneinwirkungen, noch relativ trockene Luft einerseits, mit flüssigen Suspensionen angereicherte Luft anderseits die Wetterschmerzen bedingen. Dagegen treten diese auf, sobald rasche Änderungen im Wasserdampf-Aerosol (Verdampfungsvorgänge) in der Atmosphäre stattfinden. Das tritt besonders beim Absinken von Luftmassen aus größerer Höhe ein. Und solche Vorgänge finden nachweislich auch an Fronten oder in ihrer Nähe statt, so daß der Schluß naheliegt, daß die erwähnte Frontenwirkung ebenfalls darauf beruht. Zwar ist auch damit noch nicht der letzte, am Menschen selbst angreifende Faktor ermittelt, aber wir würden ihm um einen weiteren Schritt näher sein. Flach denkt hier an Wirkungen der noch wenig untersuchten kapillarelektrischen Erscheinungen, die sich bei diesen Verdampfungsvorgängen abspielen — das vorerst als Arbeitshypothese. Wir Ärzte müssen für diese Untersuchungen sehr dankbar sein, denn hier unternimmt es erstmalig ein Meteorologe in exakter, detaillierter Arbeit, uns über die für den Arzt allein möglichen „Aussagen erster Näherung", wie ich sie oben nannte, hinauszuführen und ein allgemein medizinisch hochinteressantes Problem durch induktive Forschung einen entscheidenden Schritt der Lösung näherzubringen. In diesem Sinne gibt die Schrift, die jedem, der sich für die angedeuteten Gebiete interessiert, wärmstens zu empfehlen ist, weit mehr, als der bescheidene Titel ankündigt.

de Rudder (Frankfurt a. M.).

Über die Bildung und den chemischen Bau der Kohlen. Von Paul Erasmus†. VIII, 121 Seiten. (Schriften aus dem Gebiet der Brennstoff-Geologie, 12. Heft.) (Stuttgart 1938, Verlag Ferdinand Enke.) Preis brosch. RM 10.—.

Eingangs werden im chemischen Teil die Bindungsart des Wasserstoffes in den Kohlen, die des Sauerstoffes, im Zusammenhang damit die Hydrolyse der Kohlen erörtert. Dann wird gezeigt, daß die Kohlen verhältnismäßig einheitlich sind, und daß zwischen natürlichen und künstlichen Kohlen chemisch kein Unterschied besteht. Mit Hilfe dieses Materials wird die Entstehung der Kohlen genau untersucht. Zunächst werden die Humolithe behandelt, Grundtatsachen und Geländebeobachtungen mit den Ergebnissen des neueren Schrifttums und eigenen Versuchen des Verfassers vereinigt (Glanzkohle — Moore — Torfe — Braunkohlen). Hieran schließen sich die Erörterungen über die Saprolithe, Faulschlammgesteine wie Mattkohlen, Ölschiefer und Erdöle und deren Bildungsbedingungen und „biologischen" Reaktionen. Nach einem kurzen Hinweis auf Faserkohlen geht der Verfasser zum Schluß auf den Übergang der Steinkohlen zu Anthraziten und Graphit, dem „Endpunkt" der Kohlenreihe, ein.

Eine bedeutsame Abhandlung über den Bau und die Bildung brennbarer Gesteine, die zu allen Anschauungen Stellung nimmt und erfreulich viel chemische und geologische Literaturen verzeichnet, ist heute besonders zu verwerten, wo bei der vielseitigen Verwertung der Kohlen in der Industrie eine genaue Kenntnis der Kohlengenese erforderlich ist.

Thierbach.

Feuerfeste Baustoffe silikatischer und silikathaltiger Massen. („Chemie und Technik der Gegenwart", Bd. 18.) Von Claus Koeppel. XVI, 296 S. mit 51 Abb. (Leipzig 1938, Verlag S. Hirzel.) Preis brosch. RM 15.50, Ganzleinen RM 17.—.

Das Buch bringt eine zusammenfassende Bearbeitung des wissenschaftlichen Schrifttums über Kieselsäure, die Mehrstoffsysteme der Kieselsäure in feuerfesten Massen, die Förderung der Kieselsäureumwandlungen im Silikastein durch Fremdstoffzusätze und auch über feuerfeste Massen, in denen Kieselsäure keinen wesentlichen Bestandteil bildet, wie Magnesit-, Chromit-, Dolomit- und Zirkonsteine. Wie der Verfasser in der Einleitung des Buches sagt, ist der einheitliche Gesichtspunkt bei der Bearbeitung

des Stoffes „die Hervorkehrung der silikatisch bedingten Reaktions- und Aufbauweisen, die dem Praktiker begrifflich oft die schwierigsten, tatsächlich aber immer wieder die kennzeichnenden und die wichtigsten sind". Damit legt er den Hauptwert auf die Darstellung der Konstitution und die Umwandlungen der feuerfesten Stoffe bei der Herstellung und im Gebrauch. In seinem Buche werden die Herstellung der feuerfesten Steine und ihre Prüfung nicht behandelt.

Die Aufgabe, die sich der Verfasser gestellt hat, ist in ausgezeichneter Weise gelöst worden. In bisher einzigartig vollständiger Weise ist das Schrifttum zusammengetragen und überarbeitet. Die gute gedankliche Verbindung zwischen den einzelnen Abschnitten des Buches erleichtert sehr die Durcharbeitung; die Vollständigkeit des Schrifttums stempelt das Buch zu einem Handbuch. Dem Nichtkeramiker gibt das Buch einen tiefen Einblick in die wissenschaftlichen Grundlagen, auf denen sich die neuzeitliche Keramik aufbaut, die keineswegs, wie zuweilen gemeint wird, eine empirische Technik ist. W. Steger.

Technologisches Taschenwörterbuch in 5 Sprachen. Von H. Offinger. 6 Bände: 1. Bd. I Deutsch—Englisch—Spanisch, 10. Aufl., 330 Seiten; 2. Bd. I Englisch—Deutsch—Spanisch, 9 Aufl., 260 Seiten; 3. Bd. I Spanisch—Deutsch—Englisch, 9. Aufl., 268 Seiten. 1. Bd. II Deutsch—Französisch—Italienisch, 9. Aufl., 256 Seiten; 2. Bd. II Französisch—Deutsch—Italienisch, 9. Aufl., 216 Seiten; 3. Bd. II Italienisch—Deutsch—Französisch, 9. Aufl., 226 Seiten. (Stuttgart 1929, Verlag C. E. Poeschel.) Preis geb. in Ganzleinen pro Band RM 6.—.

Die sich laufend notwendig machende Herausbringung neuer Auflagen des als vorzüglich bekannten fremdsprachigen technischen Taschenwörterbuches von H. Offinger beweist es schon von vornherein, daß mit demselben ein Werk vorliegt, das vor allem den Ansprüchen und Erfordernissen der Praxis voll und ganz gerecht wird. Abgesehen von seiner durchaus berechtigten, ja notwendigen Vielseitigkeit (man beachte in dieser Hinsicht das in dem jeweils 1. Bande von Abteilung I und II zu findende Abbreviaturen-Verzeichnis der verschiedenen Disziplinen), bildet es für jeden in einem technischen Betriebe arbeitenden Mann, sei es nun Betriebsleiter, Meister, Vorarbeiter, technischer oder kaufmännischer Beamter, ein fast unentbehrlich gewordenes Hilfsmittel, um die fremdsprachigen Bezeichnungen von Roh- und Werkmaterialien, Werkzeugen, Maschinenteilen und Maschinen, mit denen er täglich umgeht, kennen zu lernen. Auch die äußere Ausstattung, was Größe und Handlichkeit der einzelnen Bände anlangt, erleichtert an jedem Orte, und sei es im Betriebe selbst, was nicht zu selten vorkommen wird, die bequeme und rasche Benützung jeden Bandes des Werkes.

Man war früher nicht mit Unrecht geneigt, die Technik vorwiegend als ein Konkurrenzobjekt innerhalb des Wirtschaftslebens der verschiedenen Nationen, die sich durch technische Großtaten auszeichneten, anzusehen. Dies ist natürlich auch heute noch mehr oder weniger der Fall. Auf der anderen Seite aber wirkt auf gleiche Ziele hinarbeitende Betätigung innerhalb verschiedener Nationen auch durchaus völkerverbindend, was sich durch gleichartige Zielsetzung und Arbeit schließlich allmählich von selbst ergeben muß und wird, denn eine absolute Autarkie gibt es notorisch für kein Land! Auch in dieser Hinsicht wirken gute, sachlich durchgearbeitete fremdsprachige, technische Wörterbücher durchaus völkerverbindend und nicht etwa trennend. Als ein nicht unwesentlicher Faktor und als ein wichtiges Hilfsmittel in dieser Beziehung ist auch das H. Offinger'sche technologische fremdsprachige Taschenwörterbuch zu bezeichnen und angelegentlichst zu empfehlen. Es erscheint übrigens wünschenswert, daß in Zukunft die organisch-chemische Nomenklatur etwas mehr, als bisher, Berücksichtigung finden möge, denn auch die industrielle Beschäftigung mit den Körperklassen der organischen Chemie bildet einen sehr wesentlichen und außerordentlich großen Anteil der Technologie. J. R. Haas.

Gerbereichemisches Taschenbuch. Herausgegeben von der Vereinigung akademischer Gerbereichemiker Darmstadt (VAGDA). 4. vermehrte und verbesserte Auflage, XII und 334 Seiten mit 65 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (Dresden und Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 10.—.

Wenn das gerbereichemische Taschenbuch im Laufe von knapp 10 Jahren seine 4. Auflage erreicht hat, so ist dies nicht nur ein Beweis für die allgemeine Beliebtheit, der sich dieses ausgezeichnete Werk in Fachkreisen erfreut, sondern es zeigt sich damit zugleich, welch ungeheuer rasche Entwicklung die gerbereichemischen Untersuchungsmethoden erfahren haben. In der neuen Auflage sind wiederum zahlreiche neuerarbeitete Methoden und Verbesserungen aufgenommen worden, die sich bewährt haben und eine weitere Verbreitung in der Praxis verdienen. Dabei ist der Umfang des Werkes gegenüber der älteren Ausgabe nicht wesentlich vermehrt worden. Dies war nur dadurch möglich, daß die Herausgeber unter Mitarbeit zahlreicher berufener Fachkollegen das bisher vorliegende reichhaltige Material einer sehr gewissenhaften kritischen Durchsicht unterzogen haben und alle überholten und veralteten Arbeitsvorschriften entfernt und die einzelnen Kapitel auf das beschränkt haben, was zum klaren Verständnis notwendig ist. So gibt die neue Auflage in kurzer, übersichtlich geordneter Form einen erschöpfenden Überblick über die modernen, dem Gerbereichemiker zur Zeit zur Verfügung stehenden Methoden.

Aus dem Inhalt sei erwähnt, daß der Abschnitt über Untersuchung pflanzlicher Gerbmittel wieder manche Verbesserung aufweist. So ist z. B. bei der Besprechung der qualitativen Prüfungsmethoden die Fluoreszenzprobe durch die chromatographische Adsorptionsanalyse ergänzt und die Formaldehydprobe ausführlicher behandelt worden. Bei der quantitativen Gerbstoffanalyse haben selbstverständlich die offiziellen Bestimmungen gemäß den neueren Beschlüssen der letzten Hauptversammlung des Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker Berücksichtigung gefunden. Die Fortschritte, welche in den letzten Jahren besonders auf dem Gebiete der technischen Beurteilung von Gerbstoffauszügen erzielt wurden, kommen durch Einarbeitung einer Reihe von neuen Untersuchungsmethoden zum Ausdruck. Es soll hier nur auf die Messung der Affinität von Gerbstoff zur Hautsubstanz oder die Bestimmung des Diffusionsvermögens pflanzlicher Gerbstoffe in die Haut hingewiesen werden. Die Untersuchung der Chrombrühen ist etwas kürzer als bisher dargestellt und dafür die Analyse von Aluminium- und Eisenverbindungen beschrieben. Die chemische Analyse pflanzlich und chromgegerbter Leder ist durch eine

Reihe neuer Untersuchungsmethoden und -vorschriften (Bestimmung des Säurebindungsvermögens u. dgl.) ergänzt worden. Besonders zu begrüßen ist, daß sich in der neuen Auflage auch Angaben über die zulässigen Analysen- und Kennzahlen von Ledern verschiedener Art finden. Die Methoden der physikalischen Lederprüfung sind durch Beschreibung neuer bewährter Vorrichtungen ergänzt. Erwähnt sei das Densimeter von Wolf und Duell zur Bestimmung des wahren und scheinbaren Volumens von Leder, ferner die neuen Apparate zur Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens und der Wasserdurchlässigkeit. In die Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung von Haut und Leder ist die Beurteilung von pflanzlich gegerbtem Leder auf Grund der Faserstruktur eingefügt. Auch die bakteriologische Untersuchung von Wasser, Brühen und Hautmaterial ist neu überarbeitet worden. In den Kapiteln Öle und Fette, Anilinfarbstoffe, Appretur- und Deckmittel wird schließlich mitgeteilt, was für die Analyse und Bewertung dieser Stoffe nach dem neuesten Stand der Wissenschaft von Wichtigkeit ist.

Dieser kurze Ausschnitt aus dem Inhalt mag zeigen, welche wertvolle Bereicherung die neue Ausgabe erfahren hat. Es besteht kein Zweifel, daß das neue Taschenbuch zur Zeit die beste Zusammenstellung der in der gerbereichemischen Praxis üblichen Analysenmethoden darstellt. Es wird für jeden, der sich mit analytisch-gerbereichemischen Arbeiten beschäftigt, ein wertvolles, zuverlässiges, unentbehrliches Hilfsmittel sein.

Der Verlag hat wieder in gewohnter Weise für eine gute Ausstattung des Werkes Sorge getragen.

Miekeley.

Patent-Teil.

Brikettierung von Brennstoffen.

Von Fritz Schuster (Berlin). (Eingegangen am 7. April 1938)

Inhalt:

I. Rohstoffe:
- a) Einfache Rohstoffe.
- b) Gemischte Rohstoffe.

II. Brikettierverfahren:
- a) Holz als Ausgangsstoff.
- b) Torf als Ausgangsstoff.
- c) Braunkohle als Ausgangsstoff.
- d) Steinkohle als Ausgangsstoff unter Verwendung von Bindemitteln.
- e) Bindemittellose Brikettierung.
- f) Holzkohle als Ausgangsstoff.
- g) Kokse als Ausgangsstoffe.
- h) Koksbriketts durch Verkokung von Kohlebriketts.
- i) Rauchlose Briketts.

III. Bindemittel:
- a) Organische Bindemittel.
- b) Anorganische Bindemittel.
- c) Gemischte Bindemittel.

IV. Sondermaßnahmen:
- a) Erzielung großer mechanischer Festigkeit.
- b) Verbesserung der Wasserfestigkeit.
- c) Erhöhung der Wetter- und Lagerbeständigkeit.
- d) Verhinderung der Fäulnis.
- e) Verringerung der Staubentwicklung und Brandgefahr.
- f) Förderung der Verbrennung.
- g) Verringerung der Backfähigkeit.
- h) Aschenzusammensetzung.
- i) Schwefelbindung.
- k) Raucherzeugung.

Die Brikettierung von Brennstoffen wird seit etwa 100 Jahren in einer Weise ausgeübt, wie sie den jetzigen Vorstellungen von diesem Industriezweig entspricht. Damals kam der Name „Brikett“ auf für einen Brennstoff, dem man künstlich die Form der Ziegel (= briques) gegeben hatte.

Ziel der Brikettierung war und ist, einen Brennstoff von geringem Formwert in einen stückigen Brennstoff überzuführen, der außer der schon an sich höher zu bewertenden Stückigkeit andere wertvolle Eigenschaften, wie große Festigkeit, geringe Staubentwicklung, Gleichmäßigkeit u. a. m., aufweist.

Die Brikettierungstechnik hat einen Vorläufer in dem uralten Verfahren der „Klütten“-Herstellung (F. W. Landgräber, Chem.-techn. Rdsch. **46**, 469, 489, 1931; A. Faber, Z. Berg-, Hütten-, Salinenwesen **85**, 557, 1937). Die Klütten, ein minderwertiges Brenngut, entstanden durch Formung eines angefeuchteten Gemenges von Kohlengrus und Lehm, Ton o. dgl. in Töpfen zu Kohlensteinen.

Die vorliegende Veröffentlichung will auf Grund des Patentschrifttums der letzten Jahre einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Brikettierung von Brennstoffen geben. Dabei mußte die rein mechanisch-technologische Seite unberücksichtigt bleiben. Die chemische Seite bietet bereits eine Fülle von Kolloid-Fragen, angefangen von der Berücksichtigung wissenschaftlich-theoretischer Betrachtungen über den Vorgang der Brikettbildung bis zum praktischen Aufbau der Preßgüter als Mehrstoffsysteme kolloider Natur.

Bei uns stehen zwei grundlegende Arbeitsweisen der Brikettierung im Vordergrund: erstens die Brikettierung von Braunkohlen ohne Anwendung eines Bindemittels lediglich durch hohen Druck — und zweitens die Herstellung von Preßkohlen aus Steinkohlen unter Anwendung von Steinkohlenteerpech als Bindemittel. In den letzten Jahren hat man der bindemittellosen Verpressung von Steinkohlen große Beachtung geschenkt (J. Holik, Glückauf **70**, 385, 1934; A. Thau, Colliery Guard. J. Coal Iron Trades **149**, 333, 383, 1934; H. Romberg, Braunkohle **34**, 617, 1935).

Es haben sich viele Einzelverfahren entwickelt, die teils eine Verfeinerung innerhalb der erwähnten grundlegenden Arbeitsweisen darstellen, teils eigene neue Wege gehen.

Die Möglichkeiten der Brikettierung hängen zunächst wesentlich ab von der Natur des zu verpressenden Rohstoffs. Dies zeigt sich bereits bei den obigen grundlegenden Arbeitsweisen. Während die deutschen Braunkohlen bereits lediglich unter hohem Druck brauchbare Preßkohlen liefern, gelangt man bei den Steinkohlen allein durch die gleiche Maßnahme zu keinem Brikett. Mit der durch neue Wege der Brennstofferzeugung vergrößerten Zahl der möglichen Rohstoffe haben sich die Verfahrenswege vervielfacht.

I. Rohstoffe.

Der vorliegende Abschnitt bringt eine Auswahl von Patenten zur Kennzeichnung vorgeschlagener Rohstoffe. Ergänzt wird sie durch jene Abschnitte, in denen die auf bestimmte Ausgangsstoffe abgestellten Brikettierverfahren behandelt sind.

a) Einfache Rohstoffe.

Holz kommt fast ausschließlich in Form von Abfällen wie Sägemehl (Brit. P. 428982), Sägespänen (Can. P. 353002) u. dgl. in Betracht.

Pflanzliche Stoffe im allgemeinen wurden vorgeschlagen (Schweiz. P. 173333), auch vegetabilische Fasern (Franz. P. 761013; Ung. P. 115421).

Manche Stoffe — Knollengewächse (Schwed. P. 80800), Algen, Samenkörner, Kräuter (Franz. P. 44823), Rückstände von der Gewinnung des Kaffeearomas (USAP. 1900173), des Olivenöls (Franz. P. 775143, 800328) oder des Weins (Franz. P. 775143) — haben teils örtliche Bedeutung, teils können die betreffenden Vorschläge überhaupt nicht ernst genommen werden.

In der Reihe der jungen Brennstoffe bildet Torf einen wichtigen Rohstoff (Brit. P. 428982; Franz. P. 775143, 44823), insbesondere, wenn sich die jüngst bekannt gewordenen Torftrocknungsverfahren einbürgern werden.

Braun- und Steinkohlen seien hier nur der Vollständigkeit wegen genannt. Ihre Bedeutung für die Brikettierung ist zu groß, als daß man im Rahmen der etwaigen Rohstoffe darauf näher eingehen müßte. Von Sonderarten dieser — wichtigsten — Rohstoffe seien erwähnt: Braunkohlenklarkohle (DRP. 591205), Schlammkohle (DRP. 616376), Anthrazit (Belg. P. 389927), Kohlenstaub (Dän. P. 51107).

Die Kokse aller bereits erwähnten Brennstoffe (von Holz bis zum Anthrazit) werden in besonderen Abschnitten eingehend behandelt. Sie sind neuerdings sehr wichtig geworden, vor allem die Tieftemperaturkokse. Ein eigenartiges Beispiel bildet Koks aus Reis- oder Weizenspreu (Ital. P. 345075).

In ölreichen Ländern bildet der Petrolkoks (DRP. 624329; Can. P. 309640; USAP. 1916306) einen Ausgangsstoff von einiger Bedeutung.

Schließlich erwähne ich den Müll (DRP. 574062, 648700), der aber zu heizwertarmen Briketten führt.

b) Gemischte Rohstoffe.

Bei diesen gründet sich die Auswahl zum Teil auf einer gegenseitigen günstigen Beeinflussung der Komponenten, zum Teil wirkt eine Komponente bereits in gewisser Hinsicht als Bindemittel für die andere.

Von vielen Vorschlägen eine kleine Auswahl: Holzabfall + Koksabfall (Finn. P. 16261); Sägespäne + Kohle (Can. P. 311682); Olivenpreßrückstände + Kohle (Ital. P. 267508); Braun- oder Steinkohle + Koks (DRP. 589896; Ung. P. 107171; Franz. P. 764019); Naturasphalt + Braunkohle oder Holzkohle (Ital. P. 341070).

Eine gewisse Mischung bringt bereits die Anwendung verschiedener Körnungen eines Rohstoffs, wie dies etwa das Franz. P. 735988 vorsieht. Dabei ist zu beachten, daß die feineren Anteile im allgemeinen die größere Bindefähigkeit aufweisen.

Eine Art gemischten Rohstoffs liegt auch vor in mineralölhaltigem Petrolkoks (USAP. 1903237).

II. Brikettierverfahren.

a) Holz als Ausgangsstoff.

Die Brikettierung von Holz erstreckt sich praktisch ausschließlich auf Holzabfälle — Sägemehl, Sägespäne u. dgl., worauf oben bereits hingewiesen wurde. Sie bedarf der Gegenwart eines Bindemittels.

Im einfachsten Fall stammt das Bindemittel aus dem Rohstoff selbst. Dies tritt ein, wenn Holzabfälle erst heiß und anschließend kalt verpreßt werden (Finn. P. 16001). In der Wärme werden bindefähige Stoffe aus dem Holz abgespalten.

Meist werden artfremde Bindemittel benutzt. Sägemehl, dem Wasserglas beigegeben sein kann, wird angefeuchtet, mit Krüsch vermischt und verpreßt (Schweiz. P. 162943). Ein Zusatz von 10 Proz. Dextrin soll die Brikettierung des Sägemehls ebenfalls ermöglichen (Schweiz. P. 168071). Nach einem anderen Vorschlag (Schweiz. P. 171273) wird das Sägemehl mit Kopfmehl, wenig Dextrin und Natriumchlorat vermischt, das Gut mit 4proz. Kaliwasserglaslösung angefeuchtet und verpreßt. Auch wird empfohlen (Schweiz. P. 172014) die Holzabfälle mit 7,5 Proz. Salpetersäure zu nitrieren, sie dann mit flüssigem Paraffin, gegebenenfalls unter Zusatz von Zelluloidabfällen, zu tränken.

Etwas umständlich erscheint ein Verfahren (Can. P. 353002), nach welchem die Sägespäne mit Asche und Wasser gemischt, getrocknet, dann mit Stärke, Backpulver und Wasser angepastet und brikettiert werden, worauf man noch die Briketts mit einem Kohlenwasserstofföl tränkt.

Organische Bindemittel, wie sie von der Steinkohlenbrikettierung her bekannt sind, finden sich gleichfalls empfohlen. So sollen zum Beispiel die Sägespäne mit zerkleinerten Küchenabfällen und Teer, Asphalt oder Pech gemischt und bei 200° brikettiert werden (USAP. 1966598). Ein brauchbares Preßgut soll aus 60—85 Proz. Sägemehl, 40 bis 15 Proz. Schweröl und 2 Proz. Teer bestehen (Franz. P. 768045).

Sulfitablauge ist bereits vielfach für die Brikettierung von Holzabfällen angegeben worden. Ein günstiges Ausgangsgemisch soll so beschaffen sein, daß sich die jeweiligen Trockenanteile wie 58 (H.) zu 42 (S.) verhalten (Schwed. P. 69274).

Häufig benutzt man bei der Holzbrikettierung Paraffin (Schweiz. P. 183956, 188829; Can. P. 358647).

b) Torf als Ausgangsstoff.

Torf schließt sich als Rohstoff der Brikettierung dem Holz eng an.

So läßt sich das oben erwähnte Verfahren des Finn. P. 16001 auf Torf anwenden.

Auch die Brikettiergemische ähneln weitgehend denen für Holz: Torf + 10—15 Proz. Asphalt + 5 bis 10 Proz. Pech, 15 Proz. Kohlenstaub + 5 bis 10 Proz. Rohpetroleum (Can. P. 292421); Torf mit 30 Proz. Feuchtigkeit + 3—5 Proz. Pech + 1 Proz. phenolhaltige Stoffe wie Steinkohlenteeröle oder Kreosot (Ung. P. 110728).

Ein besonders auf den Torf abgestelltes Verfahren (DRP. 572866) empfiehlt, ihn bis auf feuchtkrümelige bis pulverige Beschaffenheit zu vermahlen und ohne Zusatz oder mit Alkalien oder Erdalkalien zu verformen. Ohne Bindemittel arbeitet auch das Verfahren des Ital. P. 306315, das Drucke von 1000 bis 2000 at anwendet.

c) Braunkohle als Ausgangsstoff.

Die Brikettierung von Braunkohlen ist heute bereits auf so hoher Entwicklungsstufe angelangt, daß grundsätzlich neue Verfahren nur in geringer Zahl auftauchen.

Einen Übergang zu obigen Vorschlägen bildet die Brikettierung von Braunkohle gemischt mit 20 bis 50 Proz. Holzspänen oder Torf; das Gemisch soll zuerst auf 250—300° erhitzt und dann bei 600° verpreßt werden (Russ. P. 29179). Anwesenheit von Luft wird dabei vermieden. Das Verfahren lehnt sich stark an gewisse Vorschläge der bindemittellosen Brikettierung an.

Einen sehr interessanten Weg schlägt das DRP. 594789 vor, nach welchem die Rohkohle zunächst unter die Endfeuchtigkeit getrocknet und vor der Verpressung mit fein verteiltem Wasser auf den Endwassergehalt angefeuchtet wird. Dadurch soll die Staubentwicklung und Brandgefahr auf dem Förderweg des Preßgutes herabgesetzt werden. Die Übertrocknung und Wiederanfeuchtung des Preßgutes kann mit einer Behandlung mit Wasserdampf verbunden sein (Zusatz-DRP. 599932). Nach einem weiteren Zusatzpatent (DRP. 633618; Austr. P. 22663, 1935) erfolgt die Wiederanfeuchtung des übertrockneten Preßgutes mit einer wässerigen Lösung, Emulsion oder Suspension von Stoffen, die die Briketteigenschaften fördern; die Menge dieser Stoffe soll als Bindemittel nicht ausreichen. Zum Beispiel kann eine 3proz. wässerige Emulsion von Braunkohlenteer, Pech oder Asphalt benutzt werden. Nach dem DRP. 644221 wird auf einen niedrigeren als üblichen Wassergehalt wieder angefeuchtet, was die Festigkeit erhöhen soll.

Um aus Braunkohlenbriketts bei ihrer Verkokung einen besonders harten Koks zu erhalten, soll das Preßgut wenigstens zur Hälfte aus staubfreien Teilchen von höchstens 0,2 mm Durchmesser bestehen, der Rest ist körnige Kohle (Austr. P. 24783, 1935).

Das DRP. 642050 sieht einen die Glutdauer verlängernden Überzug aus 4 Tln. Ton + 4 Tln. Deckweiß + 15—20 Tln. Wasserglas vor.

d) Steinkohle als Ausgangsstoff unter Verwendung von Bindemitteln.

Die Anwendung von Bindemitteln zur Brikettierung nahm ihren Ausgang von der Verarbeitung der Steinkohlen, aus denen lange Zeit lediglich unter Verwendung von Steinkohlenteerpech brauchbare Preßkohlen hergestellt werden konnten. Die hier zu besprechenden Verfahren gelten in erster Linie für Steinkohlen; sie lassen sich jedoch sinngemäß auf andere Brennstoffe übertragen.

Einige Verfahren sind vorwiegend auf den Brikettiervorgang abgestellt bzw. auf die Vorbereitung des Brikettiergutes. Nach dem DRP. 585807 wird eine Lösung des Bindemittels in die Kohle unter so hohem Luftdruck vernebelt, daß das Lösungsmittel auf dem Weg zur Kohle fast völlig entweicht. Eine gewisse Verwandtschaft läßt der Vorschlag erkennen (Franz. P. 760674), ein Gemisch von Feinkohle und dem geschmolzene Bindemittel auf die zu brikettierende Kohle aufzublasen. Um eine größere Gleichmäßigkeit der Mischungen von Kohle und Bindemittel zu erzielen, soll die Kohle durch Sieben von den Anteilen mit einer Korngröße unter 0,08 mm befreit und in bestimmte Korngrößen klassiert werden (Franz. P. 774203). — Der bei der Brikettierung angewandte Preßdruck und die Preßdauer lassen sich dem Verwendungszweck der Briketts anpassen (Brit. P. 414366; Franz. P. 762923, 762924); insbesondere soll die Zuggeschwindigkeit der Verbrennungsluft berücksichtigt werden. Vor der Zumischung des Bindemittels soll man (Can. P. 340003) die Feinkohle mit Hilfe von überhitztem Wasserdampf bis etwa auf Destillationstemperatur erhitzen und dann das fertig gemischte Preßgut durch Aufsprühen von Wasser auf die Brikettiertemperatur abkühlen.

Viele Verfahren der Brikettierung arbeiten ausschließlich mit organischen Bindemitteln.

Am einfachsten ist es, nicht bindende Kohlen mit bindenden zu mischen; die bindende Kohle übernimmt die Rolle des Bindemittels für das Kohlengemisch (USAP. 1941462). Die Wirkung der bindenden Kohle läßt sich durch besondere Maßnahmen verstärken: Anwendung der backenden Kohle in Form einer kolloiden Dispersion von schleimiger Beschaffenheit (DRP. 577766), zusätzliche Benutzung von Teer (USAP. 1930377) oder Dextrin (Belg. P. 389927).

Pech bildet auch heute noch das Bindemittel verschiedener Verfahren. Nach den DRP. 467321, 551941 (Brit. P. 322220, 357683; Franz. P. 658662, 39136) wird das geschmolzene, also flüssige Pech in feinverteiltem Zustand durch eine Düse in eine Kammer versprüht, in der die Kohle frei herunterfällt. Durch schnelles Verkoken von Preßlingen aus Steinkohle und Pech soll der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen in der äußeren Schicht auf nur noch 10 Proz. herabgesetzt werden, während der Kern der Preßlinge unverändert bleibt (Franz. P. 759510); derartige Briketts sollen einen günstigen Lokomotivbrennstoff abgeben, weil die starke Rauchentwicklung beim Nachlegen verhindert wird. Zur Vorbereitung wird (Franz. P. 783725) die Feinkohle auf einen Transportband mit dem 150° warmen Pech übergossen, nochmals eine Kohlenschicht darauf gegeben und die Masse gemischt. Eine Erweiterung des Rohstoffs bringt das DRP. 588425: Pechkohle wird mit Trockenfaserstoff und dem gemahlenen Hartpech unter Druck in der Wärme verpreßt; das Verfahren läßt sich auf alle nicht ohne Bindemittel brikettierbaren Brennstoffe anwenden (DRP. 648714).

Außer dem Pech eignen sich Teere, Bitumen, flüssige Kohlenwasserstoffe und Öle als Bindemittel. Bei Anwendung flüssiger Kohlenwasserstoffe werden (Can. P. 280344) die flüchtigen und leichtsiedenden Anteile vor der Brikettierung durch Erhitzen ausgetrieben. Eine brauchbare Preßmischung besteht (Brit. P. 353493) aus einer kolloiden Suspension bituminöser Kohle in Mineral- oder Teeröl. Zum Beispiel mahlt man 30 Teile Kohle mit 70 Teile entwässertem Koksofenteer und einem Verdünnungs-

ittel in einer Kolloidmühle, destilliert das Lösungsittel ab und setzt inerte Füllmittel (Asbest) zu. Nach em Verfahren des Franz. P. 762922 wird eine wäserige Emulsion von Bitumen mit Stärke auf die Kohle ittels Dampf aufgesprüht, dann das Gemisch briettiert. Diese Arbeitsweise zur Herstellung des Briettiergemisches ist oben bereits in sehr ähnlicher orm geschildert worden (siehe auch Franz. P. 13298). Einen einfachen Weg empfiehlt das Franz. P. 782543: die Kohle wird mit dem eigenen Schwelteer gemischt und heiß brikettiert.

Eine Reihe von Brikettierverfahren bedient sich sonstiger organischer Bindemittel. Als Preßgut empfiehlt das Can. P. 280604 ein homogenes Gemisch von Kohlepulver (75 Proz.), Schwefel (5 Proz.), Teer (5 Proz.) und Kolophonium (15 Proz.). Nach dem Brit. P. 417126 wird Anthrazitstaub mit bituminösen Rückständen, faserigen Stoffen (Torf, Zellulosefasern, Stärkeabfälle), Wasser und dem Bindemittel (Sulfitzelluloseablauge, Melasse) in der Wärme verpreßt. Bei Verwendung von Melasse trocknet man (USAP. 2040609) zu klebrigen Körnern. Magerfeinkohle wird (Franz. P. 767164) mit Dextrin oder Abfallmehl unter Anwendung von überhitztem Dampf (400°) bei 1,1 atü verrührt und brikettiert. Nach dem Austr. P. 19632, 1934 erhält man das Preßgut durch Vermischen eines Breies von Feinkohle und Wasser mit dem verflüssigten organischen Bindemittel.

Im USAP. 2066457 wird ein Gemisch aus Kohle, 20 Proz. fein zerfasertem Zeitungspapier und 12 Proz. Asphalt vorgeschlagen.

In neuerer Zeit erlangten die mit anorganischen Bindemitteln arbeitenden Verfahren größere Bedeutung. Nach dem Austr. P. 8568, 1932 wird Kohlen- oder Koksstaub mit 7 bis 25 Proz. hydratischem Aluminiumsilikat und 1 bis 2,5 Proz. Zellulose verpreßt; die fertigen Briketts tränkt man noch mit einem bituminösen Stoffe wie Teer. Bei Benutzung des vielfach empfohlenen Zements soll (Brit. P. 414369) das je 5 Proz. Zement und Wasser enthaltende Preßgut während der Abbindezeit des Zements brikettiert werden. Neben dem Zement kann gleichzeitig Bitumen zugegeben werden. Man soll (Brit. P. 414362; Franz. P. 762920) dann das Gemisch so lange auf 150 bis 200° nacherhitzen, bis lediglich das Bindemittel der äußeren Schicht zersetzt ist. Nach den Ung. P. 106725 und 109664 werden die üblichen Briketts mit nicht wasserfesten Bindemitteln (Wasserglas, Sulfitablauge) imprägniert, oder man ersetzt sogar das Bindepech durch diese Stoffe.

Die Anwendung gemischter Zusätze läßt sich stark ausbauen. Man pastet (Belg. P. 359718) das Brennstoffklein mit Glutin oder Chondrin und Alaun oder einem oxydischen Eisensalz und Wasser an und brikettiert. Oder man mischt (USAP. 1872135) freibrennende Kohle mit kokender Kohle und Petrolkoks und Pech und 1 Proz. Borax und gegebenenfalls bis 3 Proz. Natriumnitrat. Derartige Briketts sollen eine zusammenhängende Asche ergeben und bei langer Brenndauer bis zu Ende verbrennen. Nach dem Franz. P. 718167 mahlt man das aus Kohle, Sulfitzelluloseablauge (auf 30—32° Bé eingedickt), Kalziumkarbonat, Cellophane und gegebenenfalls Wasser bestehende Brikettiergemisch in einer Mühle zwecks inniger Mischung.

Das Preßgut des Brit. P. 446761 besteht aus Kohle, Pech oder Petrolasphalt und einer wässerigen Emulsion aus Mineral- oder Teerölen, Getreidemehl, Wasserglas und Kristalloiden.

Das Verfahren der DRP. 631014 und 632493 leitet über zur bindemittellosen Brikettierung: die Feinkohle wird mit Phenolen oder organischen Basen in solcher Menge versetzt, daß die Kohleteilchen nur auf ihrer Oberfläche gelatinieren.

e) Bindemittellose Brikettierung.

Wenngleich auch andere Brennstoffe als Steinkohle — zum Beispiel Holz und Torf nach dem Finn. P. 16001 (siehe oben) — ohne Anwendung von Bindemitteln brikettiert werden können, so entwickelte sich die bindemittellose Brikettierung doch von der Steinkohle aus. Daß die Herstellung von Preßkohlen aus deutschen Braunkohlen ohne Bindemittel arbeitet, ohne als bindemittellose Brikettierung besonders bezeichnet zu werden, bestätigt dies. Die bindemittellose Brikettierung führt zu Briketten, in denen die rauchbildenden Bestandteile verringert sind; auch wird die Brikettierung durch alleinige Abstellung auf den einen Rohstoff unabhängiger.

Es haben sich im wesentlichen zwei große Gruppen von Verfahren herausgeschält. Die erste Gruppe versucht, die Brikettierung lediglich durch Leitung des Brikettiervorganges in bestimmter physikotechnischer Richtung dahin zu beeinflussen, daß die entstehenden Briketts fest zusammenhalten. Bei der zweiten Gruppe wird ein Bindemittel dadurch geschaffen, daß man die Massen auf jene Temperaturen bringt, bei denen sich bereits Teer abspaltet. Schließlich können beide grundlegenden Arbeitsweisen verquickt werden.

Ein wichtiges Verfahren der ersten Art besteht darin, daß (Dän. P. 51107) bei staubförmigen Kohlen der Preßdruck je Flächeneinheit der gesamten Oberfläche während seiner Aufhebung von Punkt zu Punkt gleich bleibt. Praktisch das gleiche liegt im Brit. P. 404492 (des gleichen Anmelders), wenn der Druck auf einen zwischen zwei beweglichen Stempeln erhaltenen Kohlenstaubpreßling von allen Seiten der Oberfläche zugleich aufgehoben wird. Das Brit. P. 385479 bringt weitere Einzelheiten dieses wichtigen Verfahrens. Die für Gase durchlässigen Wände der Preßkammer werden auf Temperaturen von mehr als 150° erhitzt. Die Austreibung der Gase aus den Kapillaren wird durch Abfall des tangentialen Drucks nach den gasdurchlässigen Wänden hin unter gleichzeitiger Einwirkung des äußeren Preßdrucks bewirkt. Durch den Temperaturunterschied zwischen dem Innern der Masse und den Ausflußöffnungen für die Gase soll die Austreibung der Gase erleichtert werden.

Durch Verpressen bei höheren als üblichen Drucken (Brit. P. 414367) werden aus Gemischen von treibenden Kohlen mit viel flüchtigen Bestandteilen und 10—20 Proz. Magerkohlen nichttreibende Briketts erhalten.

Größer ist die Zahl jener Verfahren, die sich das Bindemittel dadurch schaffen, daß bei Destillationstemperaturen brikettiert wird. Braunkohlen, die ohne Bindemittel in der Kälte nicht verarbeitet werden können, sollen bei 350 bis 450° brikettiert werden (Russ. P. 30673). Der erforderliche Preßdruck kann beim Arbeiten im Schwelbereich durch die abgespaltenen Gase erzielt werden (Poln. P. 15396). Als günstige Temperatur der Brikettierung gilt (Franz. P. 714015) ein Wert, der 50° über dem Beginn der Gasentwicklung liegt. Durch Wiederholung der Erhitzung auf Schweltemperaturen und dabei erfolgende Verpressung soll die Festigkeit der Briketts sehr an-

steigen (Franz. P. 763434). Eine besondere Arbeitsweise in dieser Gruppe besteht darin, daß man (DRP. 492150; Franz. P. 661451) backfähige und nichtbackende Kohle getrennt für sich auf verschiedene Temperaturen erhitzt, derart, daß nach dem Vermischen beider Kohlen die Mischtemperatur über dem Blähpunkt der Backkohle liegt.

Eine Verquickung der beiden grundlegenden Arbeitsweisen bringt das USAP. 2021020: Nachdem bei Schweltemperaturen ein Teil der flüchtigen Bestandteile ausgetrieben worden ist, wird auf 150 bis 350° abgekühlt und bei dieser Temperatur unter hohem Druck brikettiert. Auch die Brikettierung von fetter und magerer Kohle und anschließende Erhitzung unter Druck bis zur Agglutination stellt eine Verquickung der beiden grundlegenden Arbeitsweisen dar (Belg. P. 414243). Ebenso das Verfahren des Franz. P. 807682: kurze Erhitzung der Kohle unter hohem Druck auf 380 bis 415°.

Von hier zu nennenden Sonderverfahren erscheint der Vorschlag (Can. P. 299054), das Kohlepulver nach feiner Verteilung in einer nicht benetzenden Flüssigkeit mit einem benetzenden flüchtigen Lösungsmittel zu einer plastischen Dispersion zu verrühren und das Lösungsmittel aus den fertigen Briketts durch Erwärmen auszutreiben, durchaus aussichtsreich. Hingegen ist es bedeutungslos, den Kohlenstaub hochfrequenten Kraftfeldern auszusetzen (Brit. P. 282104; Schwed. P. 69175).

f) Holzkohle als Ausgangsstoff.

Die Brikettierung der Holzkohle hat durch die steigende Verbreitung der Fahrzeuggaserzeuger an Bedeutung gewonnen.

Man hat versucht, ohne Anwendung von Bindemitteln auszukommen. Dabei wird das Kohlenpulver mit Wasser angepastet, druckl os verformt, worauf man die Briketts trocknet. Man soll das Anpasten unter Vakuum vornehmen (Franz. P. 709572), gegebenenfalls mit Netzmitteln anteigen (Ug. P. 102340) oder eine Mischung von grobem und feinem Holzkohlenstaub benutzen (DRP. 628446). Die Benetzung der Holzkohlen durch Wasser wird durch NaOH begünstigt.

Im allgemeinen arbeitet man jedoch mit Bindemitteln. Einige Verfahren belassen die Bindemittel unverändert im Brikett. Gasbriketts für Sauggasanlagen sollen aus 60 Proz. Holzkohle, 35 Proz. Koksabfall, 2 Proz. Bindemittel, 1 bis 2 Proz. Soda und 1,5 Proz. Kalziumkarbonat bestehen (Finn. P. 16522). Die alkalischen Bestandteile erhöhen die Reaktionsfähigkeit und erleichtern dadurch die Vergasung. Gebräuchlich sind auch hier organische Bindemittel: Holzteer (17 bis 30 Proz.) bei Holzkohle verschiedener Körnungen (Franz. P. 761560), in Terpentinöl, Essigsäure oder Alkohol gelöster Teer oder teerhaltiges Säurewasser (Russ. P. 46235), Holzteer + Melasse (Ital. P. 343033). Doch finden sich auch anorganische Bindemittel, wenngleich dadurch der große Vorzug der Holzkohle, nämlich ihre Aschearmut, wieder vernichtet wird. Im Brit. P. 441472 wird als Brikettiergut ein Gemisch von Holzkohlenpulver und 5 Proz. Magnesia empfohlen.

Das Verfahren des USAP. 1977332 leitet zur nächsten Gruppe: 50 Teile Holzkohlepulver, 25 Teile Sand und 25 Teile Zuckersirup werden druckl os in Brikettform gefüllt, bis 370° erhitzt, worauf man die Briketts mit Teeröl, Paraffin oder einer methylalkoholischen Harzlösung tränkt.

Mehrere Verfahren arbeiten mit organischen Bindemitteln, Verkoken aber die zunächst entstehenden Briketts. Für Briketts aus Holzkohlenklein und leicht verharzenden Teeren oder Teerölen kann durch Zusatz alkalischer Stoffe, die die Verharzung begünstigen, die Erhitzungstemperatur erniedrigt werden (Österr. P. 135877). Man kann ferner entweder die zerkleinerte Holzkohle mit Holzteer bis zum Verschwinden der Elastizität kneten (Österr. P. 143497) oder das Gemisch aus gemahlener Holzkohle, 20 Proz. wasserfreiem Holzteer und 5 Proz. Teeröl mit mehr als 400 atü verpressen, so daß sich das Volumen auf mindestens 1:2,7 verringert und die Oberflächenschicht reicher an Bindemittel wird (Österr. P. 143498; Jugosl. P. 11517; Finn. P. 16055). Nach dem Franz. P. 767361 brikettiert man Holzkohle von 700 bis 800° Herstellungstemperatur mit dem Holzteer. Ähnlich pastet das Verfahren des Franz. P. 770660 die Holzkohle mit den flüssigen Kondensaten der Verkokung des Holzes an. Als Brikettiergemisch wird empfohlen ein Gemenge von 80 Teile Holzkohlenpulver, 5 bis 12 Teile Zucker oder Melasse, 20 Teile stark backende, paraffinreiche Kohle (zum Beispiel Spitzbergkohle) und Wasser (Franz. P. 770120). In allen hier genannten Fällen werden die Briketts geschwelt oder verkokt. Diese Verkokung soll bei langsam ansteigenden Temperaturen erfolgen (Franz. P. 776008), dann sind die Briketts besonders hart, homogen und porös.

Nach Sondervorschlägen von höchst zweifelhaftem Wert besteht das Brikettiergemisch aus Holzkohle mit zerkleinerten grünen Blättern oder Kräutern (Franz. P. 762115) oder gar mit Kuhmist (Franz. P. 763409).

g) Kokse als Ausgangsstoffe.

Die Brikettierung von Koksen hat seit der stärkeren Einführung der Schwelung wesentlich an Bedeutung gewonnen, weil der Halb- oder Schwelkoks ein besonders reaktionsfähiger Rohstoff ist. Aber auch die Verwertung von Koksgrus der Hochtemperaturverkokung zur Brikettierung bietet eine beachtliche Möglichkeit zur Verbesserung eines minderwertigen Brennstoffs. Zu den Koksen gehören auch in gewissem Sinn die Magerkohlen.

In Anlehnung an die Brikettierung von Holzkohle hat man versucht, ohne Bindemittel auszukommen. Durch Schwelung von Braunkohle bei höchstens solchen Temperaturen, daß bei ausreichender Entteeerung ein weicher Koks anfällt, gewinnt man einen Rohstoff, der sich nach Zusatz von Wasser brikettieren läßt (DRP. 541360). Brikettierung von mit Wasser angepastetem Schwelkoks wird durch Verpressung in heißem Zustand gefördert (Brit. P. 356236; Franz. P. 679494); man kann dem Koks auch Kohle zugeben (Franz. P. 44852). Ein zur Brikettierung ohne Bindemittel geeigneter Koks entsteht, wenn Kohle mit Pech bei 500° geschwelt wird. Man mahlt ihn unter 100 atü, knetet und brikettiert ihn dann (Franz. P. 757169, 44330).

Organische Bindemittel, wie sie von der Brikettierung der Steinkohle her bekannt sind, eignen sich auch zur Verarbeitung von Koksen. Koks- oder Halbkoksklein wird auf eine Temperatur vorerhitzt, daß es mit einem Gemisch von Kohlenstaub und Teer oder Urteer, das allmählich auf 300—330° gebracht worden ist, eine Masse von 380 bis 440° ergibt, die dann unmittelbar brikettiert wird (Poln. P. 12438).

Die aus Kokspulver und hochsiedenden Teerbestandteilen erhaltenen Briketts werden (Ung. P. 106935) in Gegenwart von kohlenoxyd- und wasserdampfhaltigem Hydriergas bis 800° verkokt.

Anorganische Bindemittel für sich werden selten bei der Brikettierung von Koksen verwendet. Es sei lediglich das Ung. P. 103142 genannt, nach dem der Rohstoff nacheinander mit in Wasser unlöslich werdenden und erhärtenden Bestandteilen der Silikate und Zemente gemischt und feucht verpreßt wird. Zum Beispiel benutzt man 5 bis 10 Proz. einer 50 bis 52proz. Magnesiumchlorid-Lösung und gibt dann noch etwas Magnesitpulver nach.

Praktisch bewährt haben sich gemischte Bindemittel. Brauchbare Briketts ergibt Koks mit 3 bis 6 Proz. von Ton, der in einer Kolloidmühle behandelt oder in wässeriger Suspension verwendet wird, und Sulfitablauge (DRP. 476319; Brit. P. 274876). Halbkoks aus nicht fossilen Brennstoffen wird mit nicht verkokbarer Kohle, Teer, Stärke, Wasserglas und niedrig schmelzenden Aminophenolen (als Emulgierungsmittel) brikettiert, die Briketts werden dann bis zum beginnenden Cracken des Teers erhitzt (Tschech. P. 33886). Nach dem Ung. P. 108018 wird das Kokspulver mit Teer, Säureharzen oder Polymerisationsprodukten und anorganischen Aschebestandteilen (gebr. Kalk) verformt; die bei der nachfolgenden Verkokung (550°) entstehenden Gase sollen durch nascierenden Wasserstoff ($CO + H_2O = H_2 + CO_2$) im Verkokungsraum hydriert werden.

h) Koksbriketts durch Verkokung von Kohlebriketts.

Bei den Verfahren dieser Gruppe hat man sich teils mehr auf die Ausgangsstoffe abgestellt, teils mehr auf die Vorbereitung des Preßgutes bzw. auf die Brikettierung selbst, teils auf den Verkokungsvorgang. In allen Fällen ist aber das Endziel ein verkoktes Brikett, ein an Kohlestoff angereicherter, geformter Brennstoff.

An Rohstoffen werden genannt: Braunkohle + Torfpulver (DRP. 617218), Kohle + Halbkoks (Franz. P. 719751, 41469); von mit Pech gebundenen: oxydierte Kohle (Franz. P. 736397), oxydierte + ursprüngliche Kohle (Brit. P. 464989; Franz. P. 798009; Ital. P. 339907), kokende + nichtkokende Kohle (Brit. P. 439824), Koks (Ung. P. 105376); für ein Gemisch von backender und nichtbackender Kohle wird auch Reismehl als Bindemittel angegeben (Franz. P. 784785).

Die Vorbereitung des Preßgutes oder die Brikettierungsweise gibt für eine Reihe von Verfahren das Kennzeichen ab. Petrolkoks, der ja in öligen Rückständen eine Art Bindemittel enthält, wird (DRP. 624329) für sich verpreßt und dann verkokt. Bei Schweltemperatur ohne Bindemittel hergestellte Kohlebriketts bilden gleichfalls einen wichtigen Rohstoff für die Verkokung zu Koksbriketts (USAP. 1948471). Die mit bituminösen Bindemitteln arbeitenden Verfahren erscheinen ziemlich verwickelt. Nach dem Franz. P. 735216 wird die Fettfeinkohle zunächst mit wenig Teer auf 350 bis 400° erhitzt, dann gibt man bei dieser Temperatur nochmals Teer hinzu, läßt erkalten und setzt jetzt nochmals Fettfeinkohle zu, worauf man erst brikettiert und verkokt. Das Verfahren des Brit. P. 368420 sieht vor, die Feinkohle mit Wasser und hochsiedendem Mineralöl zu einer plastischen Masse zu verrühren, auf 230° zu erhitzen, den festen Rückstand zu mahlen und zu brikettieren. Noch weiter geht die Vorschrift (USAP. 1838884; Brit. P. 357423), die Kohle mit Wasser und Leichtöl fein zu vermahlen, zu „amalgamieren", die Paste von Wasser und Asche zu trennen, das Leichtöl abzudestillieren, den heißen Rückstand mit Schweröl zu mischen und nochmals zu destillieren, ehe brikettiert wird. Auch bei Verwendung anorganischer Bindemittel kann auf Koksbriketts gearbeitet werden, wenngleich wegen der Aschenvermehrung dies seltener geschieht. Feine Braunkohle soll mit Ton oder Bentonit von hohem Gehalt an hydratischem Aluminiumsilikat und Wasser oder Salzsäure zu einer plastischen Masse verrührt werden, die als Preßgut dient (USAP. 1913121); an Stelle von Braunkohle kann mit Sägespänen in der gleichen Weise verfahren werden (USAP. 1913122).

Die Verkokungsverfahren arbeiten teils ohne, teils mit Spülgas. Das Brit. P. 391975 empfiehlt, die mit wenig Pech hergestellten Kohlebriketts in einem neutralen, feuerfesten Medium, zum Beispiel Koksklein, zu verkoken. Man kann die Verkokung auch in Formen vornehmen, die das Preßgut enthalten (Franz. P. 792303). Kontinuierlich betriebene Vertikalöfen (Franz. P. 766979) dürften kaum zu sehr wertvollen Koksbriketts führen. Einen Übergang zu den Spülgasverfahren bildet der Vorschlag, die Briketts in Gegenwart von so viel Luft zu verkoken, daß die Verbrennung des Sauerstoffs gerade zur Durchführung der Verkokung ausreicht (Can. P. 294096). Die Anwendung von Spülgasen ist in oben erwähnten Patenten (Brit. P. 439824; Ung. P. 105376) bereits vorgesehen. Sie tritt schärfer hervor beim Verfahren des Tschech. P. 30944, nach dem die aus Steinkohle und einem Bindemittel hergestellten Briketts bei geringem Sauerstoffzutritt oder ohne Sauerstoff mit Wasserdampf auf 550 bis 600° zum Zweck der Verkokung erhitzt werden. Nach einem anderen Vorschlag (USAP. 1941462) werden Briketts aus Anthrazit oder Koksklein und bituminöser Kohle beim Durchgang durch einen senkrechten Ofen im heißen, inerten Gasstrom schnell auf Temperaturen oberhalb 800° erhitzt und dann vollständig verkokt. Um aus Anthrazit oder Hartkoks, die auf offenem Rost nicht brennen, brauchbare Briketts zu erhalten, soll man (Brit. P. 369971) die Ausgangsbrennstoffe mit Pech, und zwar 2 bis 3 Proz. mehr als zur Brikettierung nötig ist, verpressen und die Formlinge im Spülgasstrom durch strahlende Hitze auf 400 bis 600° bringen; nach dem Erkalten wird mit Wasserglas-Lösung bestrichen und der unmittelbaren Einwirkung einer Bunsenflamme ausgesetzt. Die Briketts sollen dann porös sein und auf offenem Rost brennen.

i) Rauchlose Briketts.

Verkokte Briketts, wie sie nach den Verfahren des vorstehenden Abschnitts erhalten werden, verbrennen selbstverständlich rauchlos, weil die rauchbildenden Bestandteile durch die Verkokung zerstört worden sind.

Zu dem oben erwähnten Verfahren des DRP. 624329 sei ergänzend bemerkt, daß als Füllmasse aufsaugfähige Brennstoffe wie Braunkohlenschwelkoks oder geschwelter Petrolkoks zugesetzt werden können. Einige Verkokungsverfahren sind hier nachzutragen. Schwelkoks wird (Franz. P. 775143) mit 20 bis 30 Proz. einer backenden Kohle, die mehr als 27 Proz. flüchtige Bestandteile enthält, oder mit 50 bis 60 Proz. Rückständen der Teerdestillation oder Mineralölspaltung brikettiert und bei 600° abgeschwelt. Nach

dem Franz. P. 719467 werden die Briketts im Luftstrom kurz auf 400 bis 600° erhitzt zur Austreibung der flüchtigen Bestandteile, die die Rauchbildung verursachen würden. Auch ein an anderer Stelle genanntes Verfahren sei hier nochmals erwähnt: Briketts aus Holzkohle und Holzteer werden zur Verhinderung der Rauchentwicklung auf 200 bis 500° erhitzt (Franz. P. 761560). Überhaupt erscheint es nicht unbedingt notwendig, die gesamte Brikettmasse in Koks überzuführen. Nach dem, ebenfalls schon an anderer Stelle besprochenen Verfahren des Franz. P. 759510 wird nur die äußere Brikettschicht verkokt, während der Kern unverändert bleibt, was bereits genügen soll, um die Verbrennung rauchlos durchzuführen. Schließlich sind auch nicht immer die hohen Verkokungs- oder Schweltemperaturen nötig. Briketts, deren Bindemittel (Pech, Aspalt) niedrig schmilzt, gehen durch Erhitzen im Luftstrom auf 260° in rauchlos verbrennende Formlinge über, weil durch diese Maßnahme das Bindemittel in hochschmelzende Form polymerisieren soll, wobei die Rauchbildner verschwinden (USAP. 1990405).

Während die bisher genannten Arbeitswege stets die Verkokung brauchen, um das gesteckte Ziel zu erreichen, kommen nun Methoden, die ohne dieses Hilfsmittel das Gleiche erreichen wollen. Zum Beispiel wird man aus nicht bituminösen Brennstoffen mit anorganischen Bindemitteln rauchlose Briketts erhalten — vergleiche die Brikettierung von Koksen mit derartigen Stoffen. Hierzu ergänzend sei das Franz. P. 770775 genannt, nach dem 100 kg Magerkohle mit 8 kg Zement und 5 kg Wasser verpreßt werden. Ähnlich gewinnt man nach dem Ital. P. 312300 aus Magerfeinkohle mit einer wässerigen Lösung von Wasserglas, Leim, Kalium- oder Natriumnitrat und -chlorat und einer Lösung von Paraffin in Benzol rauchlos verbrennende Preßbrennstoffe — trotz den beigemischten organischen Stoffen. Noch weiter geht in dieser Hinsicht das Can. P. 308312: Braunkohle oder bituminöse Kohle wird in Staub und Stücke getrennt, die Stücke werden geschwelt und mit dem Staub gemischt und brikettiert. Hingegen wendet das Holl. P. 33618 die als Bindemittel dienenden bituminösen Stoffe in einer wässerigen Emulsion von solcher Verdünnung an, daß die Briketts höchstens 2,5 Proz. Bitumen, insbesonders höchstens $^3/_8$ Proz. Asphalt enthalten.

Schließlich gibt es Verfahren, die die Rauchentwicklung durch gewisse Zusätze, die in geringer Menge angewandt werden, herabsetzen. Als derartige Zusätze finden sich angegeben: 1 Proz. Borsäure (Brit. P. 414362; Franz. P. 762920); Kalziumbichromat und Oxalsäure (Franz. P. 779004). Die Rauchentwicklung wird auch herabgesetzt durch Zusätze, welche die Verbrennung fördern (siehe IV, f).

III. Bindemittel.

Wenngleich — vor allem bei Besprechung der verschiedenen Brikettierverfahren — auch zum Teil auf die dabei benutzten Bindemittel eingegangen wurde, ist es doch interessant, eine systematische Übersicht der Bindemittel für sich zu geben, weil sich dadurch allgemeine Richtlinien für alle Rohstoffe der Brikettierung ergeben.

a) Organische Bindemittel.

Die Verwendung organischer Bindemittel liegt deshalb nahe, weil sie praktisch frei von Aschebildnern sind und daher den brennbaren Anteil der Preßbrennstoffe vermehren.

Es wurden vorgeschlagen:

Pech, Teere, Öle aller Art, Paraffin, Asphalt und verwandte Bitumen (DRP. 568758, 588425; Brit. P. 362570; Franz. P. 760674, 760750, 794742; Poln. P. 12483; Holl. P. 33618);

Mehl, Dextrin, Stärke, Reis, Kartoffel und verwandte Stoffe (Brit. P. 398007, 410333; USAP. 2017402; Franz. P. 753838, 765367, 766252, 767164, 784785, 790065; Belg. P. 389927; Ung. P. 115454; Schweiz. P. 168071; Can. P. 353002);

Melasse, Zucker, Sirup und dergleichen (DRP. 616376; USAP. 1977332; Franz. P. 770120; Can. P. 344624);

Harze, Kolophonium (Belg. P. 386929; Schweiz. P. 173333);

Wachse (Brit. P. 425529; Franz. P. 791842);

Eiweißstoffe, Gelatine, Leim und ähnliches (Franz. P. 801312; Belg. P. 359718, 407514);

Sulfitablauge (Ung. P. 109664; Schwed. P. 88991);

Bituminöse Brennstoffe (Brit. P. 361619; Can. P. 309640);

Torf (Russ. P. 30674);

Kautschuk (USAP. 2009463);

Blätter und Kräuter (Franz. P. 762115);

Kuhmist (Franz. P. 763409).

Bei manchen dieser Bindemittel sind weitere organische Bindekomponenten vorgesehen. Ein geradezu klassisches Beispiel gleichzeitiger Anwendung verschiedener organischer Bindemittel bringt das USAP. 1851689: als Bindemittel dient eine Masse, die durch Erhitzen eines Gemischs von Petrolasphalt oder Steinkohlenteerpech mit einer Paste von Stärke, Tapioka oder Reis und etwas kokender Kohle auf 150° unter einem Druck von 3 atü entsteht.

b) Anorganische Bindemittel.

Mit anorganischen Bindemitteln, die alle leider den Nachteil haben, die Menge der Aschebildner zu vermehren, sind in den letzten Jahren gute Erfolge erzielt worden mit solchen von Kieselsäuregelcharakter. Eine gute Übersicht, einschließlich der Patente, über dieses engere Gebiet geben F. Dee Snell und C. S. Kimball (Ind. Engng. Chem. **29**, 724, 1937).

Von anorganischen Bindemitteln werden empfohlen:

Zement (Brit. P. 402107, 402139, 428982; USAP. 1887183; Franz. P. 775408, 806605);

Silikate (Brit. P. 394572; Franz. P. 760774, 776364; Ung. P. 105084);

Magnesia (Brit. P. 441472);

Magnesiumchlorid (+ Magnesit) (Ug. P. 103142);

Kalkhydrat (Franz. P. 717418);

Kalk + Ammonkarbonat (Russ. P. 37668);

Kohlengangart (USAP. 1885839).

c) Gemischte Bindemittel.

Es sind hier mehrere Bindemittelgemische zu nennen, die gleichzeitig organische und anorganische Komponenten enthalten:

Pech, Teere oder Öle und anorganische Salze (USAP. 2034351; Franz. P. 765459, 44823; Ung. P. 112747);

Mehl und anorganische Salze (Schweiz. P. 171273);

Kreosot und Zement (Can. P. 311682);

Käse oder Magermilch und Kalk (USAP. 1891450, 1924457);

Mehrkomponenten-Gemische (USAP. 1990948, 036642; Ung. P. 108573);
Schwefelhaltige Gemische (USAP. 1869083; Ung. P. 87505).

IV. Sondermaßnahmen.

Die Sondermaßnahmen haben den Zweck, bestimmte Eigenschaften besonders zu fördern, wie die Festigkeit, die Lagerbeständigkeit, oder unerwünschte Eigenschaften mehr oder weniger zu beseitigen, wie die Backfähigkeit, die Staubentwicklung. Schließlich muß in bestimmten Fällen der Verwendungszweck weitgehend berücksichtigt werden, wie zum Beispiel bei Briketts, die für Räucherzwecke bestimmt sind.

a) Erzielung großer mechanischer Festigkeit.

Erhöhung der Festigkeit — „Härten" der Briketts — wird in den meisten Fällen durch Erhitzung der fertigen Formlinge erzielt. Teilweise treibt man die Erhitzung bis auf Schwel- bzw. Verkokungstemperaturen (Österr. P. 143497, 143498; Finn. P. 16055; Brit. P. 357330; Franz. P. 729496, 770120; Ung. P. 108018), zum Teil genügen niedrigere Temperaturen, insbesondere, wenn langsam erhitzt (Brit. P. 417126) oder in Gegenwart von Sauerstoff gearbeitet wird (DRP. 630142; USAP. 1908910, 1928415). Mit der Härtung wird nach dem USAP. 2009463 bei kautschukgebundenen Briketts die Entwässerung verbunden.

Außer diesem häufigsten Fall — Härtung durch Erhitzung — kennen wir auch andere Vorschläge zur Erhöhung der Festigkeit. An die Erhitzungswirkung schließt sich eng an die Steigerung der Festigkeit durch Wiederholung der Erhitzung auf Schweltemperaturen und Brikettierung bei diesen Temperaturen (Franz. P. 763434). Durch besondere abgerundete Form nehmen Preßkohlen erhöhte Festigkeit an (Schwed. P. 79028; Holl. P. 29326). Auch eine Schutzhülle aus Papier, auf die Formlinge aufgepreßt, soll die Zerbrechlichkeit verringern, also die Festigkeit erhöhen (Franz. P. 774358). Schließlich kann man mit Zusätzen arbeiten, die man entweder ganz dem Preßgut beigibt — empfohlen wird für diesen Zweck Ammonsulfat (Franz. P. 761045) —, oder mit denen man die Briketts oberflächlich überzieht, wofür Knochenleim mit Natriumbichromat vorgeschlagen wurde (Franz. P. 776364).

b) Verbesserung der Wasserfestigkeit.

Zweck der hier zu nennenden Sondermaßnahmen ist, die Empfindlichkeit von Briketts gegen Feuchtigkeit zu veringern. Dies kann bei Stärke als Bindemittel durch Zusatz von Pech, Asphalt, Zement geschehen (USAP. 2017402). Auch kann man die Briketts mit einer wasserdicht machenden Schicht von Aluminiumseife oder Latex (Brit. P. 410333; Franz. P. 765367) überziehen oder eine Papierhülle aufpressen (Franz. P. 774358). Schließlich lassen sich Briketts, die oberflächlich mit nicht wasserfesten Bindemitteln (Wasserglas, Sulfitablauge) imprägniert sind, mit Kohlensäure oder durch Erhitzen wasserfest machen (Ung. P. 106725).

c) Erhöhung der Wetter- und Lagerbeständigkeit.

Besondere Wetterfestigkeit und Lagerbeständigkeit wird Briketts nachgerühmt, die aus Schwelkoks mit Ton, Sulfitablauge und Pech hergestellt sind (DRP. 577833); ferner den aus Braunkohle durch Übertrocknung und Wiederanfeuchtung mit einer wässerigen Lösung, Emulsion oder Suspension von Stoffen, die die Briketteigenschaften fördern, ohne zur Bindung auszureichen, gewonnenen Preßkohlen (DRP. 633618; Austr. P. 22663, 1935). Auch die aus Steinkohle durch oberflächliche Gelatinierung der Brennstoffteilchen mittels Phenolen oder organischen Basen gebildeten Formlinge (DRP. 631014) sollen sich hinsichtlich der Wetterbeständigkeit gut bewähren. Im Schweiz. P. 173333 wird empfohlen, in die Preßkammer vor Einfüllung des Brikettiergutes Harz und Hartwachs einzuspritzen; dadurch erhält das Brikett einen hauchartigen Überzug zum Schutz gegen äußere Witterungseinflüsse. Starkquellende Braunkohle liefert wetterbeständige Briketts durch Behandlung mit sauren Gasen wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff oder Schwefeldioxyd (DRP. 636997).

d) Verhinderung der Fäulnis.

Die mit Mehl, Stärke und dergleichen gebundenen Briketts sind fäulnisempfindlich. Hier helfen Zusätze oder Überzüge von Ölen (Can. P. 353002; Ung. P. 114030), Karbolineum oder Phenol (Brit. P. 410333; Franz. P. 765367) oder wasserlöslichen Borsalzen (Ung. P. 109907).

e) Verringerung der Staubentwicklung und Brandgefahr.

Die durch Übertrocknung und Wiederanfeuchtung vorbereitete Braunkohle soll Briketts der gewünschten Eigenschaften liefern (DRP. 594789, 633618). Das gleiche Ziel wird nach den USAP. 1860465 und 1860743 erreicht, wenn man Briketts aus Kohle und Pech oberflächlich mit einer Lösung eines hygroskopischen Salzes (Kalzium- oder Magnesiumchlorid, Pottasche) in Mengen von 1 Proz. tränkt oder die Salze mitbrikettiert und mit einer Schicht aus Stärke oder Sulfitzelluloseablauge überzieht.

f) Förderung der Verbrennung.

Die Verbrennung kann gefördert werden durch Beimengungen, die leicht entzündlich sind, wodurch die Entflammbarkeit erleichtert wird; Beimengungen dieser Art sind Sägemehl, Holzabfälle oder Borke zu gewöhnlichem Brikettiergut (Austr. P. 19632, 1934).

Sauerstoff abgebende Zusätze fördern ebenfalls die Verbrennung (Franz. P. 774358, 775408, 779004).

Schließlich dienen katalytisch wirkende Stoffe, wie Eisenoxyd, zur Förderung der Verbrennung (Brit. P. 402107, 402139, 414364, 414366; Franz. P. 762921, 762923, 762924).

In gewissem Sinn gehört hierher auch die Flammenfärbung, die durch salzartige Zusätze erzielt wird (Brit. P. 402107, 402139; Franz. P. 719467).

g) Verringerung der Backfähigkeit.

Diese wird in erster Linie angestrebt, wenn die Kohle oder die Briketts verkokt werden. Als einziges Mittel hat sich die Oxydation bewährt, die technisch mit elementarem Sauerstoff (Luft) in der Wärme erfolgt. Die Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen in der Wärme ist bereits gelegentlich an anderer Stelle erwähnt worden. Ergänzend sei hier auf drei Verfahren hingewiesen. Das zuerst zu erwähnende sieht vor, die Ausgangskohle vor der Brikettierung im Luft-

strom auf 200° zu erhitzen, wozu ein Kanalofen benutzt wird (Brit. P. 445851). Nach dem Franz. P. 798009 (Brit. P. 464989; Ital. P. 339907) wird ebenfalls die Ausgangskohle oxydiert, wodurch sie an Backfähigkeit einbüßt, worauf man mit ursprünglicher Kohle und Pech mischt und brikettiert. Im Gegensatz zu den die ursprüngliche Kohle verändernden Arbeitsweisen wird nach dem Franz. P. 797763 zunächst in üblicher Weise brikettiert; die fertigen Formlinge werden dann oxydiert.

h) Aschenzusammensetzung.

Meist hat die Beeinflussung der Asche den Zweck, den Schmelzpunkt der Asche zu erhöhen. Nach den Erfahrungen aus der Kohlenforschung — siehe z. B.: H. Kurz und F. Schuster, Koks — Ein Problem der Brennstoffveredlung, S. 34; Leipzig 1938 — steigt der Schmelzpunkt von Brennstoffaschen durch Erhöhung des Gehalts an SiO_2 und Al_2O_3, während Fe_2O_3, CaO und Alkalien den Schmelzpunkt herabsetzen. Als weiteres Ziel der Veränderung der Aschenzusammensetzung gilt die Erreichung einer zusammenhängenden Asche.

Der Aschenschmelzpunkt steigt durch Zusatz von SiO_2 zum Preßgut (Franz. P. 775143) sowie von Ton mit hohem (30 Proz.) Al_2O_3- und niedrigem (weniger als 20 Proz.) Fe_2O_3-Gehalt (DRP. 601680).

Zusatz von Eisen- oder Mangansalzen soll die Asche schwerer machen (Franz. P. 719467).

Zusammenhängende Asche erzielt man durch geringe (0,5 Proz.) Beimengungen von Borax oder Kieselsäure zum Brikettiergut (Franz. P. 766252) oder aus Briketts aus freibrennender Kohle + kokender Kohle + Pech + Petrolkoks + 1 Proz. Borax (+ bis 3 Proz. Natriumnitrat) — USAP. 1872135.

i) Schwefelbindung.

Um bei der Verbrennung möglichst schwefelarme Rauchgase zu erhalten, muß man trachten, den Schwefel der Brennstoffe weitgehend an die Asche zu binden. In der Verkokungstechnik ist das sogenannte Kalken der Kohle schon seit langem bekannt. Es hat ebenfalls den Zweck, die Bildung gewisser Schwefelverbindungen zu verringern. Dementsprechend empfiehlt das Franz. P. 775143, dem Preßgut Kalk beizumischen. Von anderen mineralischen Zuschlägen, die dem gleichen Zweck dienen, werden genannt: Dolomit und Eisenoxyd (Franz. P. 44852).

k) Raucherzeugung.

Briketts, die lediglich zur Wärmeerzeugung durch Verbrennung verwendet werden, sollen möglichst rauchlos verbrennen. Ja, wir haben oben eine Reihe von Maßnahmen kennengelernt, die die rauchlose Verbrennung schon durch entsprechende Brennstoffeigenschaften anstreben. Für gewisse Zwecke ist der Rauch jedoch geradezu erwünscht; dann gelingt es, auch in diesem Sinn die Briketteigenschaften zu beeinflussen. Rauch ist ein gutes Schutzmittel gegen Frostschäden in Obstanlagen. Ein viel Rauch lieferndes Brikett entsteht, wenn eine Masse aus Sägespänen, Kautschuk und Baumwolle mit einer solchen aus Harzen und Spreu warm gemischt und verpreßt wird (USAP. 1863517). Ein anderes Verfahren (USAP. 1959472) sieht vor, Holzkohle mit oxydierenden Salzen (Perboraten, Peroxyden, Nitraten, Chloraten, Permanganaten) auf Formlinge zu verpressen, die zahlreiche Spitzen auf ihrer Oberfläche aufweisen; zwischen den Spitzen wird dann Weihrauch angebracht. Diese Briketts sollen für Räucherzwecke brauchbar sein, sind jedoch nicht so allgemein anwendbar wie die zuerst genannten Rauchpreßkohlen.

I. Rohstoffe der Brikettierung.

a) Einfache Rohstoffe.

Brit. P. 428982 (1934); Ch. J. Lord; Sägemehl, Torf.
Can. P. 353002 (1935); P. Mc Coll; Sägespäne.
Schweiz. P. 173333 (1933); M. Wimmer; Pflanzliche Stoffe.
Franz. P. 761013 (1933); Wood Briquettes Inc.; Vegetabilische Fasern.
Ung. P. 115421 (1936); O. R. Bauer; Torf, Rohr, Laub.
Schwed. P. 80800 (1933); T. E. Brunberg (T. E. V. G. Klint); Knollengewächse.
Franz. P. 44823 (1933); R. Spatz und R. Sennac; Algen, Samenkörner, Kräuter usw., Torf.
(Zusatz zu Franz. P. 770660; siehe Brikettierung von Holzkohle.)
USAP. 1900173 (1931); A. A. Epstein; Rückstände von der Gewinnung des Kaffee-Aromas, Kaffeegrund.
Franz. P. 775143 (1934); W. Groth; Preßrückstände der Olivenöl- oder Weingewinnung; Crack- oder Destillationsrückstände; Torf.
Franz. P. 800328 (1935); R. L. Azeni; Olivenpreßrückstände.
DRP. 591205 (1926); F. Seidenschnur und H. Pape; Braunkohlenklarkohle.
DRP. 616376 (1932); W. Hellmanns; Schlammkohle.
Belg. P. 389927 (1932); C. H. Brinkers, Anthrazit.
Dän. P. 51107 (1934); N. V. Mij. tot Exploitatie van „Ten Bosch Octrooien N. V."; Staubkohle, insbesondere Anthrazitstaub.
Ital. P. 345075 (1936); L. Vertu und U. Malvano; Koks aus Reis- oder Weizenspreu.
DRP. 624329 (1932); W. Groth; Petrolkoks.
USAP. 1916306 (1929); Universal Oil Products Co. (A. Fisher); Petrolkoks.
Can. P. 309640 (1929); R. L. Rodgers; Petrolkoks.
DRP. 574062 (1929); H. Borgstede; Müll.
DRP. 648700 (1934); E. Ruppelt; Gesiebter Müll + Fettstoffe aus Abwässern.

b) Gemischte Rohstoffe.

Finn. P. 16261 (1932); E. Gerhard; Holzabfall + Koksabfall.
Can. P. 311682 (1930); H. V. T. Mills und V. D'Oyly Noble; Sägespäne + Kohle.
Ital. P. 267508 (1929); L. Corrado; Olivenpreßrückstände + Kohle oder Sägespäne.
DRP. 589896 (1929); R. Ahrend und M. Gossel; Rohbraunkohle + Koks (1:1).
Ung. P. 107171 (1932); O. Fehér; Körnige Kohle mit mehr als 15 Proz. flüchtigen Bestandteilen + Halbkoks oder Koks.
Franz. P. 764019 (1933); J. Schramm; Braunkohle + Koks (1:1).
Ital. P. 341070 (1936); S. Consolo; Naturasphalt + Braunkohle oder Holzkohle (+ Gangart + Schwefel).
Franz. P. 735988 (1932); P. Jung; Gemisch von körnigem und feinem Brennstoff.
USAP. 1903237 (1926); L. M. Johnston; Mineralölhaltiger Petrolkoks.

II. Brikettierverfahren.

a) Holz als Ausgangsstoff.

Finn. P. 16001 (1933); H. Wiencke; Holzabfälle erst heiß, dann kalt verpressen.

Schweiz. P. 162943 (1932); M. Ducoli; Sägemehl (+ Wasserglas) + Krüsch.

Schweiz. P. 168071 (1933); F. Pletscher jun.; Sägemehl + 10 Proz. Dextrin.

Schweiz. P. 171273 (1933); J. Kurmann; Sägemehl + Kopfmehl + wenig Dextrin + $NaClO_3$ + 4-proz. Kaliwasserglaslösung.

Schweiz. P. 172014 (1934); O. Baur; Holzabfälle mit 7,5 Proz. HNO_3 nitrieren, mit flüssigem Paraffin (+ Zelluloidabfälle) tränken.

Can. P. 353002 (1935); P. Mc Coll; Sägespäne + Asche + Wasser + Stärke + Backpulver; Briketts mit Öl tränken.

USAP. 1966598 (1931); O. von Turk Rohn; Sägespäne + zerkleinerte Küchenabfälle + Teer, Asphalt oder Pech bei 200°.

Franz. P. 768045 (1934); V. M. Amat; 60 bis 85 Proz. Sägemehl + 40 bis 15 Proz. Schweröl + 2 Proz. Teer.

Schwed. P. 69274 (1926); R. W. Strehlenert; Holzabfälle + Sulfitablauge. Trockenanteile 58:42.

Schweiz. P. 183956 (1935); H. Spring; Sägemehl + Paraffin oder Stearin + Natur- oder Kunstharz.

Schweiz. P. 188829 (1936); K. Hoesel; Sägespäne + trockener Holzkohlenstaub + geschmolzenes Paraffin.

Can. P. 358647 (1933); Carlisle Leunber Co. (A. P. M. Goss und W. C. Goss); Trockene Holzabfälle heiß brikettieren und mit Paraffin tränken.

b) Torf als Ausgangsstoff.

Finn. P. 16001 (1933); H. Wiencke; Siehe II., a).

Can. P. 292421 (1928); Th. A. Laughlin und I. Acker; Torf + 10 bis 15 Proz. Asphalt, 5 bis 10 Proz. Pech, 15 Proz. Kohlenstaub, 5 bis 10 Proz. Rohpetroleum.

Ung. P. 110728 (1933); L. Nagy; Torf (30 Proz. Feuchtigkeit) + 3 bis 5 Proz. Pech + 1 Proz. phenolhaltige Stoffe.

DRP. 572866 (1926); R. Ganssen; Torf feuchtkrümelig oder pulverig vermahlen und ohne Zusatz oder mit Alkalien oder Erdalkalien verformen.

Ital. P. 306315 (1932); G. Nista; Ohne Bindemittel bei 1000 bis 2000 atü.

c) Braunkohle als Ausgangsstoff.

Russ. P. 29179 (1932); F. S. Semjatschkow; Braunkohle + 20 bis 50 Proz. Holzspäne oder Torf erwärmen, bei 600° verpressen.

DRP. 594789 (1930); Anhaltische Kohlenwerke (K. Fritzsche); Übertrocknung und Wiederanfeuchtung.

DRP. 599932 (1931); Anhaltische Kohlenwerke (K. Fritzsche und F. Herglotz); Gleichzeitige Behandlung mit Wasserdampf.
(Zusatz zu DRP. 594789).

DRP. 633618 (1934); Anhaltische Kohlenwerke (K. Fritzsche); Wiederanfeuchtung mit wässeriger Lösung, Emulsion oder Suspension von Stoffen, die die Briketteigenschaften fördern, in zur Bindung unzureichender Menge.
(Zusatz zu DRP. 594789.)

DRP. 644221 (1932); O. Eberhardt; Übertrocknung und Wiederanfeuchtung unter den üblichen Wassergehalt.

Austr. P. 24783 (1935); Montan- und Industrialwerke vorm. J. D. Starck (F. Herglotz); Staubfeine + körnige Kohle.

DRP. 642050 (1934); A. Scholz; Brikettüberzug aus 4 Teilen Ton + 4 Teilen Deckweiß + 15 bis 20 Teilen Wasserglas.

d) Steinkohle als Ausgangsstoff unter Verwendung von Bindemitteln.

Vorbereitung des Preßgutes, Brikettiervorgang.

DRP. 585807 (1930); E. Rochming; Vernebelung des in Lösungsmittel gelösten Bindemittels.

Franz. P. 760674 (1933); E. Kleinschmidt; Geschmolzenes Bindemittel + Feinkohle auf Preßgut aufblasen.

Franz. P. 774203 (1933); G. F. Durand; Klassierung der Kohle in bestimmte Korngrößen.

Brit. P. 414366 (1932) } A. A. Roberts; Preßdruck
Franz. P. 762923 (1933) } und Preßdauer dem Ver-
Franz. P. 762924 (1933) } wendungszweck anpassen.

Can. P. 340003 (1933); Briquet Engineering Co. (R. E. Willard); Zumischung des Bindemittels bei Destillationstemperatur und Abkühlung mit flüssigem Wasser.

Verfahren mit organischen Bindemitteln.

USAP. 1941462 (1929); New Jersey Zinc Co. (E. H. Bunce); Nichtbindende Kohle + bituminöse Kohle als Bindemittel.

DRP. 577766 (1925); W. Groth; Nichtbindende Kohle + kolloide Dispersion schleimiger Beschaffenheit aus backender Kohle.

USAP. 1930377 (1929); H. Archbald; Anthrazit + bituminöse Kohle + Teer oberflächlich verkoken.

Belg. P. 389927 (1932); C. H. Brinkers; Feinanthrazit + 20 Proz. kokende Kohle + Dextrin.

DRP. 467321 (1926), 551941 (1929); Brit. P. 322220 (1928), 357863 (1930); Franz. P. 658662 (1928), 39136 (1930); } E. Kleinschmidt; Flüssiges Pech auf frei fallende Kohle versprühen.

Franz. P. 759510 (1932); Soc. Rech. Perf. Industriels; Preßling aus Kohle + oberflächlich schnell verkoken.

Franz. P. 783725 (1935); W. Glawe; Gemischherstellung auf Transportband.

DRP. 588425 (1930); W. Klopfleisch; Pechkohle + Trockenfasertorf, gemahlenes Hartpech in Wärme brikettieren.

DRP. 648714 (1933); W. Klopfleisch; Anwendung des DRP. 588425 auf alle nicht ohne Bindemittel brikettierbaren Brennstoffe.

Can. P. 280344 (1924); Canada Super-Coal Ltd. (H. H. Hansard); Flüchtige Bestandteile des Bindemittels aus dem Preßgut abdestillieren.

Brit. P. 353493 (1930); Koppers Co. (H. J. Rose und W. H. Hill); Bituminöse Kohle in Mineral- oder Teerölen kolloid suspendieren.

Franz. P. 762922 (1933); A. A. Roberts; Bitumen Stärke in wässeriger Emulsion mit Dampf auf Kohle sprühen.

Franz. P. 813298 (1936); J. de Marillac und L. Martel; Auf Kohle + Pech eine Lösung von Pech in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen versprühen.

Franz. P. 782543 (1934); H. Ch. Jenkins; Kohle mit eigenem Schwelteer heiß verpressen.

Can. P. 280604 (1927); G. und A. Rivard; Kohlepulver + Schwefel + Teer + Kolophonium.

Brit. P. 417126 (1933); Brit. Coal Prod. Co. Ltd. und G. W. Wallace; Anthrazitstaub + bituminöse Rückstände + faserige Stoffe + Wasser + Bindemittel (Sulfitablauge, Melasse).

USAP. 2040609 (1930); C. Vacca und F. Holz; Kohlenstaub + Melasse trocknen und klebrige Körner verpressen.

Franz. P. 767164 (1934); L. J. J. Hazelzet; Magerfeinkohle + Dextrin oder Abfallmehl mit überhitztem Dampf verrühren.

Austr. P. 19632 (1934); W. Dunstan; Brei aus Feinkohle + Wasser mit verflüssigtem organischen Bindemittel mischen.

USAP. 2066457 (1935); A. J. Decker; Kohle + 20 Proz. zerfasertes Zeitungspapier trocknen + 12 Proz. Asphalt.

Verfahren mit anorganischen Bindemitteln.

Austr. P. 8568 (1932); M. A. Schalit; Staubkohle + 7 bis 25 Proz. hydratisches Al-Silikat + 1 bis 2,5 Proz. Zellulose. Briketts oberflächlich mit bituminösem Stoff tränken.

Brit. P. 414369 (1932); A. A. Roberts; Kohle + 5 Proz. Zement + 5 Proz. Wasser während der Abbindezeit des Zements brikettieren.

Brit. P. 414362 (1932) / Franz. P. 762920 (1933): A. A. Roberts; Kohle + Zement + Bitumen; Bindemittel der äußeren Schicht in der Wärme zersetzen.

Ung. P. 106725 (1932) / Ung. P. 109664 (1932): D. Fekete; Briketts oberflächlich mit nicht wasserfestem Bindemittel imprägnieren oder Pech vollständig dadurch ersetzen.

Verfahren mit gemischten Bindemitteln.

Belg. P. 359718 (1929); A. Meiro und E. Cailleaux; Brennstoffklein + Glutin oder Chondrin + Alaun oder ein oxydisches Fe-Salz + Wasser.

USAP. 1872135 (1930); E. O. E. Gaupholm; Freibrennende Kohle + kokende Kohle + Petrolkoks + Pech + 1 Proz. Borax (+ bis 3 Proz. $NaNO_3$).

Franz. P. 718167 (1931); H. Willemsen; Kohle + Sulfitablauge (eingedickt auf 30 bis 32° Bé) + $CaCO_3$ + Cellophane (+ Wasser).

Brit. P. 446761 (1934); O. Reynard und F. F. Tapping; Kohle + 5 bis 7,5 Proz. Pech oder 3 bis 5 Proz. Petrolasphalt + wässerige Emulsion aus Mineral- oder Teerölen, Getreidemehl, Wasserglas und Kristalloiden.

DRP. 631014 (1933); K. Blasberg; Feinkohle + Phenole oder organische Basen in solcher Menge, daß nur Oberfläche der Kohleteilchen gelatiniert.

DRP. 632493 (1933); K. Blasberg; Obiges Preßgut + Brennstoffe, die ohne Bindemittel brikettierbar sind.

(Zusatz zu DRP. 631014.)

e) Bindemittellose Brikettierung.

Dän. P. 51107 (1934); N. V. Mij. tot Exploitatie van „Ten Bosch Octrooien N. V."; Preßdruck bleibt bei seiner Aufhebung von Punkt zu Punkt gleich.

Brit. P. 404492 (1933); N. V. Mij. tot Exploitatie van „Ten Bosch Octrooien N. V."; Gleichzeitige Aufhebung des Preßdrucks.

Brit. P. 385479 (1932); N. V. Mij. tot Exploitatie van „Ten Bosch Octrooien N. V."; Heiße gasdurchlässige Wände; Abfall des tangentialen Drucks zu den Wänden hin.

Brit. P. 414367 (1932); A. A. Roberts; Treibende Kohlen mit viel flüchtigen Bestandteilen + 10 bis 20 Proz. Magerkohlen; Anwendung sehr hoher Drucke.

Russ. P. 30673 (1931); F. S. Semjatschkow; Braunkohle bei 350 bis 450° brikettieren.

Poln. P. 15396 (1930); Salgó-Tarjáner Steinkohlen-Bergbau A.-G.; Unter Gasdruck im Teerabspaltungsbereich verpressen.

Franz. P. 714015 (1931); Soc. Recherches Perf. Industriels und Soc. Charbons Reconstitues; Feinkohle 50° oberhalb des Beginns der Gasentwicklung brikettieren.

Franz. P. 763434 (1933); Comp. Générale Constr. Fours; Wiederholung der Verpressung bei der Schmelztemperatur.

DRP. 492150 (1927) / Franz. P. 661451 (1928) / Belg. P. 414243 (1936): Chem.-Techn. Ges. m. b. H.; Backende und nichtbackende Kohle von verschiedener Temperatur.

USAP. 2021020 (1934); R. J. Piersol; Nach Vorschwelung bei 150 bis 350° unter hohem Druck brikettieren.

Belg. P. 414243 (1936); Soc. Comm. Antoine Vloeberghs (S. A.); Fette + magere Kohle unter Druck bis zur Agglutination erhitzen.

Franz. P. 807682 (1936); Soc. Fin. Transports Entreprises Ind. (Sofina); Kohle unter hohem Druck kurz auf 380 bis 415° erhitzen.

Can. P. 299054 (1927); W. B. Rulon; Kohlepulver in nicht benetzender Flüssigkeit fein verteilen, mit benetzenden flüchtigen Lösungsmitteln zu plastischer Dispersion verrühren, brikettieren und erwärmen.

Brit. P. 282104 (1927); Schwed. P. 69175 (1927): A. Uhlmann; Preßgut hochfrequenten Kraftfeldern aussetzen.

f) Holzkohle als Ausgangsstoff.

Franz. P. 709572 (1931); G. Sutheim; Holzkohlepulver mit Wasser unter Vakuum anpasten.

Ung. P. 102340 (1931); G. Sutheim; Holzkohle + Wasser + Netzmittel anteigen; drucklose Verformung.

DRP. 628446 (1931); Dtsch. Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler (P. Mautner); Grober + feiner Holzkohlenstaub + 60 Proz. Wasser.

Finn. P. 16522 (1932); E. Gerhard; 60 Proz. Holzkohle + 35 Proz. Koksabfall, 2 Proz. Bindemittel, 1 bis 2 Proz. Soda, 1,5 Proz. $CaCO_3$.

Franz. P. 761560 (1933); S. Jägendorf; Holzkohle verschiedener Körnungen + 17 bis 30 Proz. Holzteer.

Russ. P. 46235 (1935); M. I. Pekschibaew; Holzkohlenabfälle + Teer (gelöst in Terpentinöl, Essigsäure oder Alkohol) oder teerhaltiges Säurewasser.

Ital. P. 343033 (1936); C. Tondani; Holzkohle + Holzteer + Melasse.

Brit. P. 441472 (1934); R. Spatz und R. Sennac; Holzkohlenpulver + 5 Proz. Magnesia.

USAP. 1977332 (1932); Carbon Products Inc. (Ch. B. Wood); 50 Proz. Holzkohlepulver + 25 Proz. Sand + 25 Proz. Zuckersirup brikettieren, auf 370° erhitzen, mit methylalkoholischer Lösung von Harzen oder mit Teeröl oder Paraffin tränken.

Österr. P. 135877 (1931); C. Polcich; Holzkohlenklein + leicht verharzende Teere oder Teeröle + alkalische Stoffe (Kalk) zur Begünstigung der Verharzung.

Österr. P. 143497 (1932); „Sicalit" Intern. Holzkohlen-Brikettierungs-Holding A.-G. (E. Umlauf); Holzkohlenklein + Holzteer bis zum Verschwinden der Elastizität kneten.

Österr. P. 143498 (1933); „Sicalit" Intern. Holzkohlen-Brikettierungs-Holding A.-G. (E. Umlauf); Gemahlene Holzkohle + 20 Proz. wasserfreien Holzteer + 5 Proz. Teeröl heiß mischen und verpressen, so daß Volumen auf mindestens 1:2,7 zurückgeht und Oberflächenschicht reicher an Bindemittel wird.

Finn. P. 16055 (1933) = Österr. P. 143497, 143498.

Franz. P. 767361 (1933); J. J. Stapelle; Holzkohle (Verkokungstemperatur 700 bis 800°) + Holzteer brikettieren, nachverkoken.

Franz. P. 770660 (1933); R. Spatz und R. Sennac; Holzkohle (Verkokungstemperatur 600°) mit den flüssigen Kondensaten der Verkokung anpasten, brikettieren und nachverkoken.

Franz. P. 770120 (1934); T. E. Brunberg; 80 Teile Holzkohlenpulver + 5 bis 12 Teile Zucker oder Melasse + 20 Teile starkkokende, paraffinreiche Kohle + Wasser.

Franz. P. 776008 (1934); St. Ruzicka; Holzkohlenpulver + Teer brikettieren und langsam verkoken.

Franz. P. 762115 (1932); J. Eddé; Holzkohle + zerkleinerte grüne Blätter oder Kräuter.

Franz. P. 763409 (1933); J. Eddé; Holzkohle + Kuhmist.

g) Kokse als Ausgangsstoffe.

DRP. 541360 (1925); K. Kegel; G. Burckhardt, C. Behrisch und A. Ohnesorge; Weicher Braunkohlenschwelkoks + Wasser.

Brit. P. 356236 (1930); H. Hardy; Schwelkoks + Wasser heiß brikettieren.

Franz. P. 679494 (1930) / Franz. P. 44852 (1934) (Zusatz zu Franz. P. 679494.): H. Hardy; Schwelkoks + mehr als 40 Proz. Kohle + Wasser heiß brikettieren.

Franz. P. 757169 (1932) / Franz. P. 44330 (1933): E. Saniel; Schwelkoks aus Kohle + Pech.

Poln. P. 12438 (1929); Chemiczny Instytut Badawczy; Kohlenstaub + Teer langsam auf 300 bis 330° erhitzen; vorerhitztes Koksklein zumischen, so daß Gemisch 380 bis 440° und brikettieren.

Ung. P. 106935 (1930); J. Széki; Kokspulver + hochsiedende Teerbestandteile brikettieren und mit Hydriergas auf 800° erhitzen.

Ung. P. 103142 (1930); J. Boschán; Koks + Silikat- oder Zementbestandteile feucht verpressen.

DRP. 476319 (1926) / Brit. P. 274876 (1927): Koks- und Halbkoks-brikettierungs-Ges. m. b. H. (L. Weber); Koks + 3 bis 6 Proz. Ton + Sulfitablauge.

Tschech. P. 33886 (1927); J. Tichy; Halbkoks + nichtkokende Kohle + Teer + Stärke + Wasserglas + Aminophenole; Erhitzung bis zur Teercrackung.

Ung. P. 108018 (1931); J. Széki; Kokspulver + Bindemittel + Kalk brikettieren und in Hydriergas verkoken.

h) Koksbriketts durch Verkokung von Kohlebriketts.

DRP. 617218 (1932); K. Kroseberg und H. Rose; Braunkohle + Torfpulver.

Franz. P. 719751 (1930); Comp. des Mines de Bruay; Kohle + Koks oder Magerkohle.

Franz. P. 41469 (1931); Comp. des Mines de Bruay; Oxydierte, schmelzbare Kohle als Zusatz.

(Zusatz zu Franz. P. 719751.)

Franz. P. 736397 (1935); Soc. Houillère de Liévin; Oxydierte Fettfeinkohle + Pech.

Brit. P. 464989 (1935) / Franz. P. 798009 (1935) / Ital. P. 339907 (1935): Koppers Co. of Delaware; Oxydierte + ursprüngliche Kohle + Pech.

Brit. P. 439824 (1934); Power Gas Corp. Ltd., N. E. Rambush und Ch. Ingman; Kokende + nichtkokende Kohle + Bitumen.

Ung. P. 105376 (1931); A. Mory; Koks + Pech.

Franz. P. 784785 (1934); Soc. Rech. Perf. Industriels; Backende + nichtbackende Kohle + Reismehl.

DRP. 624329 (1932); W. Groth; Petrolkoks für sich verpressen und abschwelen.

USAP. 1948471 (1930); Combustion Utilities Corp. (H. O. Loebell und A. L. Klees); Bei Schweltemperatur brikettiertes Preßgut verkoken.

Franz. P. 735216 (1932); P. J. Peyrachon; Kohle + wenig Teer erhitzen, heiß Teer zugeben, abkühlen + Kohle.

Brit. P. 368420 (1930); W. E. Trent; Kohle + Wasser + hochsiedendes Mineralöl plastisch verrühren, erhitzen, mahlen, brikettieren.

USAP. 1838884 (1929) / Brit. P. 357423 (1930): Trent Process Corp. (W. E. Trent); Destillationsrückstand von Kohlen + Wasser + Leichtöl und Schwerölrückstand brikettieren.

USAP. 1913121 (1930); F. E. Kern; Plastische Masse aus Braunfeinkohle + Ton + Wasser oder Salzsäure.

Brit. P. 391975 (1932); G. Merkel; Verkokung von kokender + nichtkokender Kohle + wenig Pech in neutralem, feuerfestem Medium (Koksklein).

Franz. P. 792303 (1935); A. E. Vogt; Verschwelung von Steinkohle in eisernen Formen.

Franz. P. 766979 (1933); Co. Houillère de Bassèges; Verkokung der Briketts in kontinuierlichen Vertikalöfen.

Can. P. 294096 (1927); Ch. Ingman; Verkokung in Gegenwart von so viel Luft, daß Verbrennung Wärmeaufwand der Verkokung gerade deckt.

Tschech. P. 30944 (1926); Comp. des Mines de Vicoigne, Noeux & Drocourt und L. Mourgeon; Verkokung bei 550 bis 600° mit Wasserdampf (+ wenig Sauerstoff).

USAP. 1941462 (1929); New Jersey Zinc Co. (E. H. Bunce); Schnelle Erhitzung der Briketts

aus Koks und bituminöser Kohle im Spülgas, anschließend vollständige Verkokung.
Brit. P. 369971 (1930); W. W. White; Briketts mit Pechüberschuß im Spülgas durch strahlende Hitze verschwelen, kalt mit Wasserglaslösung bestreichen und Bunsenflamme aussetzen.

i) Rauchlose Briketts.

DRP. 624329 (1932); W. Groth; Aufsaugfähige Brennstoffe als Füllmasse für Schwelkoksbriketts aus Petrolkoks ohne Bindemittel.
Franz. P. 775143 (1934); W. Groth; Schwelkoks + 20 bis 30 Proz. Backkohle oder 50 bis 60 Proz. Pech. Briketts auf 600° erhitzen.
Franz. P. 719467 (1931); D. & I. Smokeless Fuels (1930) Ltd.; Kurze Erhitzung der Briketts im Luftstrom auf 400 bis 600°.
Franz. P. 761560 (1933); S. Jägendorf; Briketts aus Holzkohle + Holzteer auf 200 bis 500° erhitzen.
Franz. P. 759510 (1932); Soc. Rech. Perf. Industriels; Verkokung der äußeren Brikettschicht.
USAP. 1990405 (1930); W. L. Hoernle; Briketts mit leichtschmelzendem Bindemittel im Luftstrom auf 260° erhitzen.
Franz. P. 770775 (1934); M. J. M. Millot; 100 kg Magerkohle + 8 kg Zement + 5 kg Wasser.
Ital. P. 312300 (1930); E. Rusticoni; Magerfeinkohle + wässeriger Lösung von Wasserglas, Leim KNO_3 ($NaNO_3$), $KClO_3$ ($NaClO_3$) + Lösung von Paraffin in Benzol.
Can. P. 308312 (1930); American Lurgi Corp. (O. Hubman); Stückkohle schwelen und mit Kohlenstaub brikettieren.
Holl. P. 33618 (1932); L. J. J. Hazelzet; Brennstoff mit wässeriger Emulsion bituminöser Stoffe in solcher Verdünnung brikettieren, daß Briketts weniger als 2,5 Proz. Bitumen, insbesondere weniger als $^3/_8$ Proz. Asphalt enthalten.
Brit. P. 414362 (1932) } A. A. Roberts; Zusatz
Franz. P. 762920 (1933) } von 1 Proz. Borsäure.
Franz. P. 779004 (1933); G. Marville; Zusatz von $CaCr_2O_7$ + Oxalsäure.

III. Bindemittel.

a) Organische Bindemittel.

DRP. 568758 (1930); Ges. f. Kohlentechnik G. m. b. H., Dortmund-Eving; Reststoffe der Benzinextraktion von der Druckhydrierung von Brennstoffen.
DRP. 588425 (1930); W. Klopfleisch; Trockenfasertorf + gemahlenes Hartpech für Pechkohle.
Brit. P. 362570 (1930); J. Rogers; Wässeriger Schaum von geschmolzenem Pech oder Bitumen.
Franz. P. 760674 (1933); E. Kleinschmidt; Pech, Asphalt, Dickteer, Säureharze, Cumaronharz.
Franz. P. 760750 (1932); Soc. Combustibles Sans Fumée; Teer + kokende Feinkohle für Magerkohle.
Franz. P. 794742 (1935); A. Dunhill Ltd. und V. Dunhill; Lösung von Paraffin in Benzin.
Poln. P. 12483 (1929); Chemiczny Instytut Badawczy; Teer oder Urteer + Kohlenstaub für Koks- oder Halbkoksstaub.
Holl. P. 33618 (1932); L. J. J. Hazelzet; Wässerige Emulsion bituminöser Stoffe.
Brit. P. 398007 (1932); Hugo Dau & Co. (C. Nimz); Sorghummehl (Negerhirse).
Brit. P. 410333 (1933) } L. Rudeman; Satzmehl
Franz. P. 765367 (1933) } (Reis-, Kartoffelmehl, Sorghum) für Feinkohle.
USAP. 2017402 (1933); Komarek Greaves and Comp. (G. Komarek und W. J. Chapman); Stärkelösung.
Franz. P. 753838 (1933); Prép. Industr. Combustibles; Mehl.
Franz. P. 766252 (1933) } L. J. J. Hazelzet; Dextrin
Franz. P. 767164 (1934) } oder Abfallmehl von Reis oder Tapioka für Magerkohle oder Koks.
Franz. P. 784785 (1934); Soc. Rech. Perf. Industriels; Reismehl + Backkohle.
Franz. P. 790065 (1934); Les Petits-Fils de François de Wendel et Cie.; Abfallmehl von Reis oder Mais durch Dampfbehandlung bei 110 bis 120° in bindendes Dextrin überführen.
Belg. P. 389927 (1932); C. H. Brinkers; Dextrin.
Ung. P. 115454 (1935); J. Pickermann; Klebriger Brei aus Kartoffeln oder Kartoffelabfällen.
Schweiz. P. 168071 (1933); F. Pletscher jun.; 10 Proz. Dextrin für Sägemehl.
Can. P. 353002 (1935); P. Mc Coll; Wässerige Stärke + Backpulver für Sägespäne.
DRP. 616376 (1932); W. Hellmanns; Zellpechlauge, Melasse.
USAP. 1977332 (1932); Carbon Products Inc. (Ch. B. Wood); Zuckersirup für Holzkohle.
Franz. P. 770120 (1934); T. E. Brunberg; Zucker oder Melasse für Holzkohle.
Can. P. 344624 (1932); H. Truswell und J. I. Burge; Melasse, Sirup.
Belg. P. 386929 (1932); S. A. Trav. Industriel; Feinstgemahlener Kopal.
Schweiz. P. 173333 (1933); M. Wimmer; Kolophonium.
Brit. P. 425529 (1934) } O. R. Gourdji; 30 Proz.
Franz. P. 791842 (1934) } tierisches, pflanzliches oder mineral. Wachs + 70 Proz. Schweröl.
Franz. P. 801312 (1936) } S. A. Etabl. Chatel &
Belg. P. 407514 (1935) } Dollfus; Lösung von Eiweißstoffen (Kasein, Knochenleim).
Belg. P. 359718 (1929); A. Meiro und E. Cailleaux; Glutin oder Chondrin.
Ung. P. 109664 (1932); D. Fekete; Sulfitablauge, Mehlbrei + Pech.
Schwed. P. 88991 (1932); E. O. Persson und E. R. Gustafsson; Torf + eingeengte Sulfitablauge für Holzkohle.
Brit. P. 361619 (1930); Trent Process Corp.; Destillationsrückstand eines Gemischs von bituminösem Kohlepulver + schwerem Kohlenwasserstofföl.
Can. P. 309640 (1929); R. L. Rodgers; Ölhaltige Kohleabscheidungen aus der Mineralölspaltung für Petrolkoks.
Russ. P. 30674 (1932); A. P. Fonjakow; Kolloide Emulsion von Torf + Wasser (+ Harz).
USAP. 2009463 (1932); R. E. Windecker; Kautschuk in Form von Latex.
Franz. P. 762115 (1932); J. Eddé; Zerkleinerte grüne Blätter oder Kräuter für Holzkohle.
Franz. P. 763409 (1933); J. Eddé; Kuhmist für Holzkohle.
USAP. 1851689 (1929); American Briquet Co. (C. S. Wolf); Petrolasphalt oder Steinkohlen-

teerpech + Paste von Stärke, Tapioka oder Reis + kokende Kohle auf 150° unter 3 atü erhitzen.

) Anorganische Bindemittel.

rit. P. 402107 (1932) / rit. P. 402139 (1932): A. A. Roberts; Zement (+ wässerige Lösung von NaCl und Borax oder Borhydroxyd).

rit. P. 428982 (1934); Ch. J. Lord; 20 bis 45 Proz. Zement + Sand.

JSAP. 1887183 (1932); Viking Mfg. Co., Inhaber: B. N. Beaman, R. Lake, J. A. Erickson (J. A. Erickson); Zusatz von $CaCl_2$ bei Zement zur Beschleunigung der Abbindung.

ranz. P. 775408 (1934); H. W. Whyte und L. Roup; Zement.

ranz. P. 806605 (1936); M. P. Legrand; Schnell abbindender Zement.

rit. P. 394572 (1932); F. Dee Snell; 85 Proz. Na-Silicat + 15 Proz. Kieselsäuregel (zur Vermeidung von Wasserverlusten im Autoklaven erhitzen).

ranz. P. 760774 (1932); F. Dee Snell; 85 Proz. Na-Silikat ($Na_2O : SiO_2 = 1 : 3{,}25$) + 15 Proz. Kieselsäuregel.

ranz. P. 776364 (1934); Cie. Nat. Matières Colorantes et Manuf. Prod. Chimiques du Nord Réunies (Etabl. Kuhlmann); Wasserglaslösung von 370 Bé. $SiO_2 : Na_2O = 3{,}6$.

ng. P. 105084 (1930); J. Boschán; Ca- und Mg-Verbindungen + Sand + Ätznatron.

Zusatz zu Ung. P. 103142 — II, g).

rit. P. 441472 (1934); R. Spatz und R. Sennac; Magnesia für Holzkohle.

ng. P. 103142 (1930); J. Boschán; 5 bis 10 Proz. einer 50 bis 52proz. $MgCl_2$-Lösung und Magnesit.

ranz. P. 717418 (1931); Dr. Alexander Wacker Ges. f. Elektrochemische Industrie G. m. b. H.; Wasserhaltige Ca-Hydroxyd für Kalkofenbriketts.

uss. P. 37668 (1933); P. F. Turtschinski; Kalk + Ammonkarbonat für Steinkohle.

JSAP. 1885839 (1930); L. Kern und F. C. Kern; In HCl lösliche Gangart der Kohle.

) Gemischte Bindemittel.

JSAP. 2034351 (1932); H. H. Moreton; Wässerige Teeremulsion + Essigsäure + Kolloides Mg-Silikat.

ranz. P. 765459 (1933); P. Junqua; Pech + Salze (MgF_2, $K_2Cr_2O_7$) + Holzteer + Fichtenharz + Rosenwasser (!).

ranz. P. 44823 (1933); R. Spatz und R. Sennac; Teer + Mg-Karbonat oder andere Karbonate.

Zusatz zu Franz. P. 770660 — II, f).

ng. P. 112747 (1934); Vegyipari és Kereskedelmi K. f. t. (F. Varsányi); Kohlenwassersfofföl + Metallsalz organischer hochmolekularer Säuren.

chweiz. P. 171273 (1933); J. Kurmann; Kopfmehl + wenig Dextrin + Na-Chlorat für Sägemehl.

an. P. 311682 (1930); H. V. T. Mills und V. D'Oyly Noble; Kreosot + Portlandzement.

JSAP. 1891450 (1930); I. Rosenwald; Käse + Kalk mit Wasser angerührt für Kohlenstaub.

JSAP. 1924457 (1932); I. Rosenwald, M. Belous und B. Kirschstein; Kalk + Magermilch.

JSAP. 1990948 (1933); Superior Cement Corp. (L. I. Loghry); 75 bis 99 Proz. Zement + 0,2 bis 10 Proz. Pech oder dergleichen + 0,1 bis 10 Proz. Metallsalze + 0,05 bis 5 Proz. Verbrennungsbeschleuniger.

USAP. 2036642 (1933); F. M. Pukli; Rohes Kolophonium + Heizöl + Kalkhydrat für Petrolkoks.

Ung. P. 108573 (1932); O. Fehér; 2,5 bis 3 Proz. $Ca(OH)_2$ + 5 bis 6 Proz. konzentrierte Rübenmelasse + 3,4 Proz. Steinkohlenteerpech (Erweichungspunkt 60 bis 70°).

USAP. 1869083 (1929); Briquet Engineering Co. (R. E. Willard); Warme Lösung von Schwefel in flüssigem Asphalt.

Ung. P. 87505 (1923); Imperial Vegyészeti Gyár R.—T.; Teer + Naphthalin ($^1/_2$ bis $^1/_3$ des Gemischs) + S, Cl oder Br ($^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ des Gemischs).

IV. Sondermaßnahmen.

a) Erzielung großer mechanischer Festigkeit.

Österr. P. 143497 (1932); „Sicalit" Intern. Holzkohlen-Brikettierungs-Holding A.-G. (E. Umlauf); Härten durch Erhitzen auf 150 bis 405°.

Österr. P. 143498 (1933); „Sicalit" Intern. Holzkohlen-Brikettierungs-Holding A.-G. (E. Umlauf); Härten bei 400°.

Finn. P. 16055 (1933) = Österr. P. 143497, 143498.

Brit. P. 357330 (1930); H. Hardy; Härten durch Teilverkokung.

(Zusatz zu Brit. P. 356236 — II, g).

Franz. P. 729496 (1931); Soc. Charbonnages du Brianconnais; Mit Masut oder Goudron oberflächlich getränkte Briketts auf 400 bis 450° erhitzen.

Franz. P. 770120 (1934); T. E. Brunberg; Erhitzung auf 300 bis 500°.

Ung. P. 108018 (1931); J. Széki; In Gegenwart von naszierendem Wasserstoff bei 550° härten.

Brit. P. 417126 (1933); Brit. Coal Prod. Co. Ltd. und G. W. Wallace; Allmählich auf 245° erhitzen.

DRP. 630142 (1933); Maurel Investment Corp.; Bindemittellose Steinkohlenbriketts mit O_2-haltigen Gasen auf 150° erhitzen.

USAP. 1908910 (1929); Maurel Investment Corp. (H. F. Maurel); Auf 250° erhitzte Briketts in Gegenwart von O_2 abkühlen lassen.

USAP. 1928415 (1925); Swindell-Dressler Corp. (Ph. d'Huc Dressler); Ölgebundene Briketts im Tunnelofen bei 230° mit oxydierenden Gasen behandeln.

USAP. 2009463 (1932); R. E. Windecker; Kautschukgebundene Briketts durch Erhitzen entwässern und härten.

Franz. P. 763434 (1933); Comp. Générale Constr. Fours; Wiederholung der Verpressung bei Schweltemperaturen.

Schwed. P. 79028 (1932) / Holl. P. 29326 (1931): N. V. Mij. tot Exploitatie van Limburgsche Steenkolenmijnen, Genaamd Oranje-Nassau Mijnen (D. J. Klink) Besondere, abgerundete Form.

Franz. P. 774358 (1934); Etablissements Marcesche & Cie. und S. A. Les Fils Charvet.; Briketts Papierhülle aufpressen.

Franz. P. 761045 (1933); P. Buthion; Zusatz von Ammonsulfat zum Preßgut.

Franz. P. 776364 (1934); Cie. Nat. Matières Colorantes et Manuf. Prod. Chimiques du

Nord Réunies (Etabl. Kuhlmann); Briketts oberflächlich mit Knochenleim + Na-Bichromat überziehen.

b) Verbesserung der Wasserfestigkeit.

USAP. 2017402 (1933); Komarek Greaves and Comp. (G. Komarek und W. J. Chapman); Mit Stärke gebundene Briketts mit Pech, Asphalt oder Zement versetzen.

Brit. P. 410333 (1933) / Franz. P. 765367 (1933) } L. Rudeman; Briketts mit Schicht von Al-Seife oder Latex überziehen.

Franz. P. 774358 (1934); Etablissements Marcesche & Cie. und S. A. Les Fils Charvet.; Briketts Papierhülle aufpressen.

Ung. P. 106725 (1932); D. Fekete; Briketts, die nicht wasserfeste Bindemittel enthalten, mit CO_2 behandeln oder erhitzen.

c) Erhöhung der Wetter- und Lagerbeständigkeit.

DRP. 577833 (1930); Koks- und Halbkoksbrikettierungs-Ges. m. b. H.; Briketts aus Koks + Ton + Sulfitablauge rösten oder dörren.

DRP. 633618 (1934) / Austr. P. 22663 (1935) } Anhalt. Kohlenwerke (K. Fritzsche); Sieh II, c).

DRP. 631014 (1933); K. Blasberg; Siehe II, d).

Schweiz. P. 173333 (1933); M. Wimmer, Hauchartiger Überzug von Harz + Hartwachs.

DRP. 636997 (1933); H. Hock und H. Fischer; Behandlung mit sauren Gasen.

d) Verhinderung der Fäulnis.

Can. P. 353002 (1935); P. Mc Coll; Briketts aus Sägespänen + Stärke + Backpulver mit Kohlenwasserstofföl tränken.

Ung. P. 114030 (1932); M. Spáits; Preßgut mit 0,5 bis 20 Proz. Mineralöl versetzen oder Briketts allseitig damit überziehen.

Brit. P. 410333 (1933) / Franz. P. 765367 (1933) } L. Rudeman; Preßgut mit Karbolineum oder Phenol versetzen.

Ung. P. 109907 (1933); Elsö Dunagözhajózási Társaság magyarországi Képviselösége; Zusatz von wasserlöslichen Borsalzen.

e) Verringerung der Staubentwicklung und Brandgefahr.

DRP. 594789 (1930) / DRP. 633618 (1934) } Anhaltische Kohlenwerke (K. Fritzsche); Siehe II, c).

USAP. 1860465 (1929) / USAP. 1860743 (1929) } Berwind Fuel Co. of Delaware (G. Komarek); Briketts mit Lösung eines hygroskopischen Salzes überziehen oder Salz dem Preßgut beimischen und Brikett mit Stärke oder Sulfitablauge überziehen.

f) Förderung der Verbrennung.

Austr. P. 19632 (1934); W. Dunstan; Zusatz von Sägemehl, Holzabfällen oder Borke zum Preßgut.

Franz. P. 774358 (1934); Etablissements Marcesche & Cie. und S. A. Les Fils Charvet.; Zusatz von $KMnO_4$ oder Metalloxyden.

Franz. P. 775408 (1934); H. W. Whyte und L. Roup; Zusatz von 0,2 Proz. einer Mischung von Mineralöl, Petroleum und Benzin und 0,2 Proz. eines O_2-abgebenden Katalysators ($MnO_2 + NaClO_3 + NaCl$).

Franz. P. 779004 (1933); G. Marville; Zusatz von $CaCr_2O^7$ + Oxalsäure.

Brit. P. 402107 (1932) / Brit. P. 402139 (1932) / Brit. P. 414364 (1932) / Brit. P. 414366 (1932) / Franz. P. 762921 (1933) / Franz. P. 762923 (1933) / Franz. P. 762924 (1933) } A. A. Roberts; Oberflächliche Behandlung mit Fe_2O / A. A. Roberts; Zusatz von Borsäure, NaCl, Fe_2O_3, Stärke. — Flammenfärbung durch Zusatz von Salzen.

Franz. P. 719467 (1931); D. & I. Smokeless Fuel (1930) Ltd.; Leuchtende Flamme durch Zusatz von Na-Salzen.

g) Verringerung der Backfähigkeit.

Brit. P. 445851 (1934); Illingworth Carbonization Co. Ltd. (St. R. Illingworth); Backkohle im Kanalofen im Luftstrom auf 200° erhitzen.

Brit. P. 464989 (1935) / Franz. P. 798009 (1935) / Ital. P. 339907 (1935) } Koppers Co. of Delaware; Teil der Ausgangskohle oxydieren.

Franz. P. 797763 (1935); Heinrich Koppers Industrieele Mij. N. V.; Fertige Briketts an Backkohle oxydieren.

h) Aschenzusammensetzung.

Franz. P. 775143 (1934); W. Groth; Zusatz von SiO_2 zum Preßgut.

DRP. 601680 (1932); C. Becker; Zusatz von Ton mit hohem Al_2O_3- und niedrigem Fe_2O_3-Gehalt.

Franz. P. 719467 (1931); D. & I. Smokeless Fuel (1930) Ltd.; Schwere Asche durch Zusatz von Fe- oder Mn-Salzen.

Franz. P. 766252 (1933); L. J. J. Hazelzet; Zusammenhängende Asche durch Zusatz von 0,5 Proz. $Na_2B_4O_7$ und SiO_2.

USAP. 1872135 (1930); E. O. E. Gaupholm; Zusammenhängende Asche aus Briketts der Zusammensetzung: freibrennende Kohle + kokende Kohle + Petrolkoks + Pech + 1 Proz. Borax (+ bis 3 Proz. $NaNO_3$).

i) Schwefelbindung.

Franz. P. 775143 (1934); W. Groth; Zusatz von Kalk zum Preßgut.

Franz. P. 44852 (1934); H. Hardy; Zusatz von Kalk Dolomit oder Eisenoxyd.

(Zusatz zu Franz. P. 679494 — II, g).

k) Raucherzeugung.

USAP. 1863517 (1931); W. D. White; Sägespän + Kautschuk + Baumwolle mit Harz + Spreu warm mischen und brikettieren.

USAP. 1959472 (1932); G. F. Heffernan jr. und H. L. Dahm; Oxydierende Salze enthaltende Briketts mit rauher Oberfläche, zwischen den Oberflächenspitzen mit Weihrauch versehen.

Berichtigung

zu der Arbeit von K. Kanamaru und Ju-ya Chao: „Die Aufnahme von Dämpfen verschiedener Flüssigkeiten durch Zellulose und deren Derivate" (Juli-Heft, **84**, 85, 1938).

Auf S. 96, 97 und 98 lies:

$$\left(\frac{D_L - D_S}{D_L}\right)\left(\frac{\mu}{V}\right)^n \text{ statt } (D_L - D_S)\left(\frac{\mu}{V}\right)^n.$$

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — DA 1200 II. Vj. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

August 1938

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Betrifft neues Mitgliederverzeichnis 1938

Wir haben im Juni ds. Js. jedem unserer Mitglieder (soweit uns die derzeitige Anschrift bekannt ist) eine Korrektur seiner Eintragung im neuen Mitglieder-Verzeichnis übersandt. Falls inzwischen noch Anschriften-Änderungen eingetreten sind, bitten wir, diese dem Schatzmeister Dr. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, **unverzüglich** mitzuteilen. In den nächsten Tagen wird gedruckt.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Juni-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldung

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Pavelka, Dr. Fr., Leiter des chemischen Laboratoriums der E. Schrack A. G. Wien, Klosterneuburg bei Wien, Kuffnergasse 8.

Adressen-Änderungen

Hoffmann, Dr. E., früher Wien VIII B, jetzt Wien IX, Kolingasse 9/8.

Clayton, William, D. Sc., früher Orpington, jetzt London WC 2, Queen's House, 28 Kingsway.

Tagesnachrichten

Bad Homburg. Dr. phil. C. G. Schwalbe, em. Prof. der Forstlichen Hochschule Eberswalde, Honorar-Prof. der Technischen Hochschule Berlin, ist im Alter von 67 Jahren gestorben.

Berlin. Preisausschreiben der Auerforschungsstiftung. Es sind zwei Preise in Höhe bis zu je 10000 RM ausgesetzt worden. Preisaufgabe Nr. 1: Lichttechnische Verbesserung der Geleuchte für gasförmige Brennstoffe. Der visuelle Wirkungsgrad des Auer-Glühlichtes beträgt gegenwärtig rd. 0,19 Proz. Bereits im Jahre 1918 haben einige Forscher nachgewiesen, daß eine wesentliche Steigerung dieses Wirkungsgrades möglich ist, wenn die Verbrennungswärme der Flamme ausschließlich für die Temperaturerhöhung des Cer- und Thoroxydgemisches ausgenutzt wird (s. Journ. Franklin Inst. **186**, 401, 585, 1918). Auf Grund des Ergebnisses dieser Arbeiten wird die nachstehende Aufgabe gestellt: Es sind wirtschaftlich gangbare Wege und Mittel zur Erzielung einer besseren Ausnutzung von Gasen zur Lichterzeugung mit Glühkörpern zu finden, wobei es gleichgültig ist, ob zur Erzeugung der Flamme die Gase (Dämpfe) aus festen oder flüssigen Brennstoffen stammen. — Preisaufgabe Nr. 2: Für Lanthan oder Lanthanverbindungen ist ein neues, wirtschaftlich wertvolles Anwendungsgebiet zu finden. Bei der Gewinnung von Thorium- und

Fortsetzung umstehend.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Cer-Verbindungen aus Monazitsand fallen laufend größere Mengen von Lanthanverbindungen zum Teil im Gemisch mit Verbindungen anderer seltener Erden an. Für einen Teil dieser Verbindungen von seltenen Erdmetallen hat man bereits technisch wertvolle Anwendungen gefunden, z. B. für das Neodym und Praseodym in der Glasindustrie. Für das Lanthan und seine Verbindungen liegt ein solches wichtigeres Anwendungsgebiet noch nicht vor. — Näheres beim Sekretariat der Auerforschungsstiftung, Berlin N 65, Friedrich-Krause-Ufer 24.

Braunschweig. Dr. Karl Fries, o. Prof. in der Abteilung für Chemie der Technischen Hochschule, wurde auf Antrag von den amtlichen Verpflichtungen entbunden.

Dresden. Seit 1. Juli ds. Js. erscheint die „Zeitschrift für Altersforschung" (Organ für Erforschung der Physiologie und Pathologie der Erscheinungen des Alterns). Diese Neugründung kommt zweifellos einem tieferen Bedürfnis entgegen. Allein die Tatsache, daß es kein Gebiet der Medizin gibt, das nicht in Beziehung zu den Erscheinungen des Alterns steht, läßt die Wichtigkeit einer systematischen und methodischen Sammlung aller Arbeiten aus sämtlichen Disziplinen der Medizin, aber auch der Naturwissenschaften erkennen. — Die neue Zeitschrift wird in Gemeinschaft mit Prof. Dr. A. Dietrich, Tübingen, Prof. Dr. A. Jarisch, Innsbruck und und Prof. Dr. A. Schittenhelm, München, herausgegeben von Geh. Rat Prof. Dr. Emil Abderhalden, Halle a. d. S., und Prof. Dr. Max Bürger, Leipzig. Sie erscheint im Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Neben den Originalarbeiten, die sich in erster Linie mit physiologischen, morphologischen, pathologischen und klinischen Themen befassen, wird ein umfassender Referatenteil über alle wichtigen Arbeiten aus der gesamten Weltliteratur gebracht. In der Rubrik Bücher werden alle erreichbaren Werke, soweit sie mit dem Arbeitsgebiet der Zeitschrift in Zusammenhang stehen, kritisch besprochen. Dem neuen Organ wird im In- und Ausland bereits starke Beachtung entgegengebracht.

Freiburg i. Br. Dr. phil. nat. habil. W. Kern ist als Dozent für organische Chemie und Kolloidchemie in der Naturwiss. math. Fakultät der Universität Freiburg zugelassen worden.

Halle a. d. S. Prof. Dr. H. Leuchs, Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut der Universität Berlin, wurde zum Mitglied der Leopold.-Carolin. Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle ernannt.

Hamburg. Die Deutsche Gesellschaft für Fettforschung e. V. hält ihre 2. Hauptversammlung vom 25. bis 28. September 1938 in Hamburg ab. Anmeldungen bis 15. September an die Geschäftsstelle der Gesellschaft Münster i. W., Piusallee 7.

Heidelberg. Dozent Dr. R. Juza wurde der Lehrauftrag für ausgewählte Kapitel der anorganischen Chemie und der quantitativen Mineralanalyse bis auf weiteres verlängert.

Karlsruhe i. B. Dr. Ing. Gerhard Schneider, 1. Assistent am Institut für Chemische Technik der Technischen Hochschule, verstarb am 1. Juli 1938, kurz vor seiner Habilitation.

Köln. Prof. Dr. M. Artigas, Teruel (Spanien) (Silikatchemie), Prof. Dr. W. L. Bragg, London (Kristallchemie), und Dr. Conwell-Evais, London (Korrosionsforschung) wurden anläßlich der 550-Jahrfeier der Universität Köln mit dem Ehrendoktor in der philosophischen Fakultät ausgezeichnet.

Köthen. Prof. Dr. phil. Ferd. Krause (anorganische Chemie), Technikum Köthen, ist im Alter von 49 Jahren verstorben.

Leverkusen. Vor 75 Jahren, am 1. August 1863, wurden in Elberfeld die Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. gegründet (heute I. G.-Werk Leverkusen).

London. Dr. William Clayton, seit 1927 Laboratoriums-Vorstand der Crosse u. Blackwell-Werke, ist von dieser Stellung zurückgetreten, um eine leitende Stellung bei der The Metal Box Co. Ltd. London anzunehmen. Neue Adresse: London, Queen's House, 28 Kingsway, WC 2.

Marburg a. d. L. Dozent Dr. phil. Gerhard Hesse wurde die Stelle eines planmäßigen wissenschaftlichen Oberassistensten am Chemischen Institut übertragen.

Münster i. W. Dozent Dr. Rob. Capobus wurde zum Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut und a. o. Prof. in der Philosoph.-naturwiss. Fakultät der Universität ernannt.

Anläßlich der IX. Tagung der Internationalen Kommission zum Studium der Fettstoffe (I. C.) in Rom wurde der Vorsitzende der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung, Prof. Dr. H. P. Kaufmann, Münster i. W., zum Präsidenten gewählt. Die nächste Versammlung der I. C. soll im September 1939 in Berlin stattfinden.

Siegen. Unser Mitglied Dr. Ernst Goebel ist im Alter von 42 Jahren gestorben.

Rostock. Prof. Dr. phil., Dr. chem., Dr. Ing. e. h., Dr. med. h. c., Dr. sc. h. c., Dipl.-Ing. Chem., K. R. Wirklicher Staatsrat, Exzellenz Paul Walden, emerit. Ordinarius für Chemie der Universität Rostock, feierte am 26. Juli seinen 75. Geburtstag.

Soeben erschien:

Fortschritte der Biochemie

III. Teil (1931—1938)

Von Dr. med. Dr. rer. nat. **F. Haurowitz**, a. o. Prof. für physiologische Chemie an der Deutschen Universität in Prag

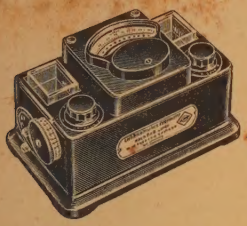
XI und 167 Seiten, mit 3 Abbildungen. Preis brosch. RM 12.—, geb. RM 13.—

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 49)

Das Werk ist eine Fortsetzung der vom gleichen Verfasser in den Jahren 1925 und 1931 unter demselben Titel herausgegebenen Bände I und II. Es berichtet über alle Fragen und über die Fortschritte der Biochemie des Menschen und der Tiere von 1931 bis zu Beginn des Jahres 1938 und gibt damit dem Chemiker, Biologen, Mediziner, Pharmazeuten und Naturwissenschaftler die Möglichkeit, sich mit den Ergebnissen der jüngsten biochemischen Forschung, die gewaltige Fortschritte aufzuweisen hat, vertraut zu machen. Der Verfasser legte Wert darauf, die neuen Forschungsergebnisse möglichst elementar darzustellen und das Neue stets vom Bekannten ausgehend aufzubauen, um das Verständnis zu erleichtern. — Besondere Berücksichtigung fand die physikalische Chemie der lebenden Substanz, was sicher allgemein begrüßt werden wird. So kann man auch von diesem Band sagen, daß er wieder einen Querschnitt durch die gesamte Biochemische Forschung der letzten Jahre bietet, bei dem auch fernerliegende Gebiete berücksichtigt wurden. Es unterliegt keinem Zweifel, daß der dritte Teil des Werkes die gleiche anerkennende Aufnahme erfahren wird, wie die vorangegangenen Bände.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.—

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Dahlem, Garystr. 45/47 FERNRUF: 764939

MEMBRANFILTER

Membranfilter

nach Prof. Zsigmondy in jeder Porenweite

Membranapparaturen

für

Filtration, Elektrofiltration
Osmose, Elektroosmose

Dialyse und Elektrodialyse

Verlangen Sie bitte „Fill 8"

Membranfilter-Gesellschaft
Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Wasserdichte Dächer

Wände und Mauern erhalten Sie unter Garantie durch die kalt streichbare gummiartige Dachschutz- und Isoliermasse „Paratect". Kein Ablaufen! Kein Reißen! Lieferbar in Schwarz, Rot und Grün. Prospekt K kostenlos.

Rost-Schutz

Rosten wird verhindert durch den metallischen Rostschutzanstrich „Paratect-Silber-Metall", spritz- u. streichfertig, äußerst ergiebig. 1 kg = ca. 15 qm. Bester Schutz für Eisen, Blech, auch für Holz und Beton. Prospekt K R kostenlos.

Alleinherstellerin: „Paratect", Borsdorf / Leipzig.

Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin

Briefadresse:
Berlin NW 87,
Wegelystraße 1

Telegrammadresse:
Porzellane Berlin

Geräte für Filtration und Dialyse

Ultrafiltriergeräte nach Bechhold-König D.R.P.
für die Ultrafiltration und Elektro-Ultrafiltration

Porzellan-Filtriertiegel, -Filtrierstäbchen D.R.P.
glühbeständig, gewichtskonstant

Nutschen mit auswechselbaren Sieb- oder porösen Schalen
dicht aufeinandergeschliffen, D.R.P.

Heizbare Nutschen mit Bodenheizung D.R.P.

Filtrierkerzen — Ballonfilter

Porzellane für Zentrifugen

Kataloge und Angebote auf Verlangen kostenlos

Soeben erschienen:

Die Bierhefe

als Heil-, Nähr- und Futtermittel

Von Dr. Julius Schülein, München

2., umgearbeitete und erweiterte Auflage

VIII und 262 Seiten, mit 22 Abbildungen und 10 Tab. (1938)

Preis brosch. RM 11.—, geb. RM 12.—

(Technische Fortschrittsberichte Band 35)

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Louis Pasburg und Berthold Polack

PB.80

Gesellschaft m. b. H.

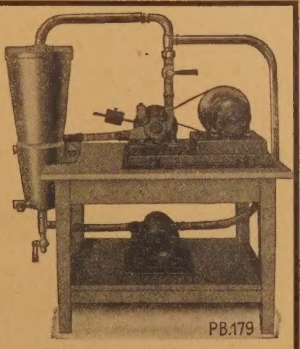
Berlin-Charlottenburg 4

Fernsprecher: Berlin 963123

Kolloidmühlen
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns. Unsere

Versuchsapparate
sind für **Industrie-Laboratorien**
unentbehrlich



PB.179

Gerbereichemisches Taschenbuch

Herausgegeben von der
Vereinigung akademischer Gerbereichemiker Darmstadt (VAGDA)

4., vermehrte und verbesserte Auflage
XII, 334 Seiten mit 65 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (1938) Gebunden RM 10.—

Inhalt (Hauptkapitel):
Die Wasserstoffionenkonzentration und ihre Bestimmungsmethoden — Methoden der p_H-Messung — Normallösungen — Wasseranalyse — Kalkanalyse — Analyse der Sulfide — Roter Arsenik — Analyse gebrauchter Ascher — Entkälkungsmittel — Bestimmung des Alkaligehalts der Blöße — Untersuchungen von Beizpräparaten — Analyse des Pickels — Untersuchung pflanzlicher Gerbmittel — Untersuchungen zur Mineralgerbung — Die Untersuchung des Leders — Die mikroskopische Untersuchung von Haut und Leder — Untersuchung von Wasser, Hautmaterial u. a. auf Bakterien — Untersuchung der Öle und Fette — Untersuchung von Anilinfarbstoffen — Untersuchung von Appreturmitteln und Deckfarben — Tabellen — Begriffsbestimmungen und Bezeichnungsvorschriften, technische Lieferbedingungen und Prüfverfahren des Reichsausschusses für Lieferbedingungen (RAL.)

Vergleichen Sie die Besprechung auf Seite 241 dieses Heftes!

Höhenstrahlung
(Ultrastrahlung)

Von **Dr. phil. nat. Erwin Miehlnickel,** Potsdam-Berlin

XVI, 316 Seiten, mit 69 Abbildungen im Text (1938)
Preis RM 23.50, in Leinen gebunden RM 25.—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 44)

Inhalt (Hauptkapitel):
I. Geschichte der Höhenstrahlenforschung — II. Der Kosmos — III. Die Erde. — IV. Terrestrische Störstrahlen — V. Wirkungen der Höhenstrahlung — VI. Meßtechnik. — VII. Auswertung der Beobachtungen — VIII. Intensität der Höhenstrahlung — IX. Richtung der Höhenstrahlung — X. Härte der Höhenstrahlung — XI. Natur der Höhenstrahlung — XII. Höhenstrahlung im elektrischen Feld — XIII. Höhenstrahlung im magnetischen Feld — XIV. Höhenstrahlung in Materie — XV. Sekundärstrahlen — XVI. Die Primärstrahlung und ihre Umformung — XVII. Herkunft der Höhenstrahlung

Vergleichen Sie die Besprechung auf Seite 239 dieses Heftes!

Atmosphärisches Geschehen und witterungsbedingter Rheumatismus

Von Dr. phil. nat. **Emil Flach**
Leiter der Bioklimatischen Forschungsstelle des Reichsamts für Wetterdienst in Bad Elster

VIII, 122 Seiten, 35 Abbildungen. (1938) Preis kart. RM. 7.—
(Der Rheumatismus Band 4)

Inhalt:
I. Einführung: Die Begriffe „Rheumatismus" und „Erkältung" in der Meteoropathologie, die Wahl der allgem. Untersuchungsmethode — II. Die Feststellungen der modernen Meteoropathologie; Trugschlüsse der „Frontentheorie"; Das Auftreten von Krankheitserscheinungen im „frontenlosen" Wettergeschehen — III. Zur Gewinnung und Kritik des medizinischen und meteorologischen Beobachtungsmaterials; Der witterungsbedingte Rheumatismus (rheumatische Schmerzbeschwerden) in der meteoropathologischen Forschung; Die rheumatischen Schmerzbeschwerden im frontenlosen Wettergeschehen und die meteorologische Darstellung der ursächlichen Makrofaktoren; Das gleichzeitige Auftreten von rheumatischen Schmerzbeschwerden und von Anginen — IV. Die atmosphärischen Vorgänge vor Schlechtwettergebieten (Zyklonen bzw. Okklusionen), der „Föhn"; Das Auftreten von rheumatischen Schmerzbeschwerden und Anginen bei Schauerwetter und Gewittern; Das Auftreten von rheumatischen Schmerzbeschwerden bei zusammenhängenden Wetterlagen; Das Auftreten von Anginen bei zusammenhängenden Wetterlagen verschiedener Jahreszeiten; — V. Zur Frage des meteorologisch-physikalischen Ursachenfaktors im pathogenen (krankheitsauslösenden) Witterungsgeschehen; Schlußfolgerungen für die Meteoropathologie des Rheumatismus und der Erkältungskrankheiten — Literaturverzeichnis — Namenregister — Sachregister

Vergleichen Sie die Besprechung auf Seite 240 dieses Heftes!

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Diesem Heft liegen 3 Prospekte bei:
1. von der Firma Gebr. Herrmann, Köln-Bayenthal, über „Kieselgel";
2. vom Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, über Böning, Elektrische Isolierstoffe;
3. von der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., über „Zeitschrift für Altersforschung".